

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication : **2 821 620**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
⑫ N° d'enregistrement national : **01 02848**

⑬ Int Cl⁷ : C 08 F 20/06, C 08 F 2/38, 2/04, B 01 F 17/52, C 09 K 7/00, C 09 D 7/12, D 21 H 23/00

⑭

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑮ Date de dépôt : 02.03.01.

⑯ Priorité :

⑰ Date de mise à la disposition du public de la demande : 06.09.02 Bulletin 02/36.

⑱ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑲ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑴ Demandeur(s) : COATEX SAS Société par actions simplifiée — FR.

⑵ Inventeur(s) : SUAU JEAN MARC, EGRAZ JEAN BERNARD, CLAVERIE JEROME et LADAVIERE CATHERINE.

⑶ Titulaire(s) :

⑷ Mandataire(s) :

⑸ PROCÉDE DE POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLÉE DE L'ACIDE ACRYLIQUE ET DE SES SELS, LES POLYMERES DE FAIBLE POLYDISPERSITE OBTENUS, ET LEURS APPLICATIONS.

⑹ La présente invention concerne le secteur technique de la polymérisation de l'acide acrylique et de ses sels, plus particulièrement en solution, plus particulièrement par voie radicalaire contrôlée, l'utilisation des agents de transfert organo-soufrés correspondants, les polymères d'acide acrylique ainsi obtenus, présentant une très faible polydispersité PD (ou très faible Indice de polymolécularité IP, qui est un terme équivalent), et leurs applications dans l'industrie.

FR 2 821 620 - A1



PROCEDE DE POLYMERISATION RADICALAIRE CONTRÔLÉE DE
L'ACIDE ACRYLIQUE ET DE SES SELS, LES POLYMERES DE FAIBLE
POLYDISPERSITE OBTENUS, ET LEURS APPLICATIONS.

5

Secteur technique de l'invention

La présente invention concerne le secteur technique de la polymérisation de l'acide acrylique et de ses sels, plus particulièrement en solution, plus particulièrement par voie
10 radicalaire contrôlée, l'utilisation des agents de transfert organo-soufrés correspondants, les polymères d'acide acrylique ainsi obtenus, présentant une très faible polydispersité PD (ou très faible Indice de polymolécularité IP, qui est un terme équivalent), et leurs applications dans l'industrie.

15

Problème technique posé

Le problème technique principal vise à réduire la polydispersité des polymères d'acide acrylique et de ses sels.

20

Un problème connexe réside dans l'obtention d'un taux de conversion suffisant en sortie de polymérisation, de l'ordre de au moins 90 %, de préférence plus de 95 %.

25

Un autre problème connexe réside dans l'obligation de rechercher, pour les applications industrielles, des molécules d'agent de transfert relativement simples et relativement
simples à mettre en œuvre, avec un coût acceptable dans l'industrie.

30

On a privilégié une polymérisation dans un système solvant, ce qui pose également des problèmes de protection de l'environnement, et on souhaite de plus que le (co)polymère obtenu présente une quantité résiduelle d'agent(s) de transfert aussi faible que possible.

35

C'est pourquoi, de manière préférentielle le système solvant de la polymérisation est un système aqueux ou hydro-alcoolique, les alcools considérés possédant un à quatre atomes de carbone inclus, et pouvant être primaires, secondaires ou tertiaires, de préférence primaires ou secondaires.

Comme le comprendra l'homme du métier, ces objectifs sont difficiles à atteindre, surtout ensemble.

Les problèmes ci-dessus sont aggravés par le fait que l'acide acrylique et ses sels sont

des monomères bien connus pour polymériser très rapidement (cinétique très rapide). Cette cinétique est très sensible à de nombreux paramètres tels que notamment la variation de pH, le choix du ou des solvants ou encore la variation de température. L'ensemble de ces paramètres fait que la polymérisation de l'acide acrylique est difficile à contrôler.

Il existe de nombreuses façons de définir le contrôle en polymérisation (voir par exemple les discussions dans Quirk, R.P. ; Lee, B. *polym. Int.* 1992, 27,359 ou Penczek, S., ; Kubisa, P. ; Szymanski, R. *Makromol. Chem.* ; *Rapid Commun.* 1991, 12,77. et "Living Polymerization : Rationale for Uniform Technology", *J.Pol. Sci., A: Pol. Chem*, 38, 1706-1752,2000).

Par contrôle, on entend :

a) Une réaction où le polymère est formé en l'absence de gel, même lorsque le degré d'avancement de la réaction est proche de 100 % (supérieur à 90 %). En raison de sa très grande réactivité, la polymérisation de l'acide acrylique s'accompagne généralement de réactions de transfert au polymère, qui sont par exemple décrites dans "The Chemistry of Free Radical Polymerization", Moad, G., Solomon, D.H., Pergamon, 1995. La présence combinée de réactions de transfert et de réactions de couplage bimoléculaire, inhérentes à la polymérisation radicalaire, génère des réseaux tridimensionnels de polyacide acrylique. Ces réseaux tridimensionnels sont les constituants du gel qui se forme spontanément lors de la polymérisation radicalaire de l'acide acrylique, ce qui a pour conséquence de créer des gels lors de la polymérisation radicalaire de l'acide acrylique, et cela quel que soit le poids moléculaire souhaité. On peut facilement caractériser cette densité de réticulation par le nombre de branches pour 1000 carbones. Ce nombre de branches est directement relié au rapport de la vitesse de réaction de transfert au polymère à la vitesse de réaction de propagation (voir par exemple Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*) ; Cornell University Press : New York, 1953). Ce rapport n'est pas affecté par l'utilisation de la méthode de contrôle qui est décrite ici, donc le nombre de branches est identique entre une polymérisation radicalaire conventionnelle et une polymérisation telle que décrite ci-dessous. Néanmoins, l'utilisation de la méthode de contrôle permet de générer du polyacide acrylique de faible masse molaire à des taux de conversion importants. En conséquence, le nombre de chaînes de polymère susceptibles de croître est beaucoup plus grand avec la méthode contrôlée qu'en polymérisation conventionnelle. Donc, dans la méthode contrôlée, le nombre de branches n'est pas assez grand pour lier toutes les chaînes ensemble : le seuil de

percolation n'est pas atteint, et il n'y a pas formation de gel. L'absence de gel est une condition nécessaire pour pouvoir dire si la réaction est contrôlée.

- b) Une réaction dont l'indice de polymolécularité (ou polydispersité PD) « vrai » (IP_v) est inférieur à 1,5 ou dont l'indice de polymolécularité (= PD) expérimental IP_{exp} est inférieur à 2, lorsque le degré d'avancement de la réaction est proche de 1 (supérieur à 90 %). Dans une polymérisation radicalaire, il est connu de l'homme de l'art que la distribution cumulée des masses molaires est la fonction qui relie la fraction molaire des chaînes d'une masse molaire donnée à la masse molaire de ces chaînes. Cette distribution est caractérisée par une moyenne arithmétique, appelée masse molaire moyenne en nombre (M_n) et une masse molaire moyenne en masse (M_w) qui correspond au second moment de la distribution. Le rapport des masses molaires M_w à M_n est défini comme l'indice de polymolécularité « vrai », IP_v , et donne un aperçu de l'étalement de la distribution. Si toutes les chaînes de la distribution ont exactement la même masse molaire, alors IP_v atteindra sa valeur inférieure : 1. Une polymérisation radicalaire non contrôlée possède un IP_v nécessairement supérieur à 1,5, donc tout IP_v inférieur à 1,5 est le signe irréfutable que la polymérisation est contrôlée. L'inverse n'est pas vrai. L'homme de l'art évalue les valeurs de M_n et IP_v au moyen d'une chromatographie d'exclusion stérique (CES). Les valeurs expérimentales qui en sont extraites (M_{nexp} et IP_{exp}) dépendent des conditions opératoires qui ont été utilisées pour effectuer l'analyse. En particulier, les valeurs M_{nexp} et IP_{exp} dépendent des paramètres suivants :
- Choix de l'instrument, des colonnes séparatrices et détecteur(s) et température de travail.
 - Choix de l'éluant. Pour l'analyse de polymères d'acide acrylique, le choix de l'éluant est crucial, car le polymère est plus ou moins ionisé suivant le pH et les tampons contenus dans l'éluant.
 - Choix des standards de calibration de l'appareil, et méthode d'étalonnage.
 - Absence et/ou présence de purification et/ou d'un procédé chimique et/ou physique de modification du polymère. Par exemple, il est connu de l'homme de l'art (US 5,242,594 ; EP 0 717 051) qu'une précipitation du polymère suivi d'une dissolution dans l'éluant avant analyse par chromatographie d'exclusion stérique s'accompagne souvent d'un rétrécissement de IP_{exp} dans le cas d'un acide polyacrylique et de ses sels.

- Choix de la ligne de base et des bornes d'intégration du pic de polymère.

En conclusion, les valeurs de IP_{exp} ne peuvent fournir qu'une indication de la valeur d' IP_v et ne peuvent en aucun cas fournir une valeur exacte. D'autre part, ces valeurs sont
 5 dépendantes des conditions expérimentales précises utilisées pour les déterminer. Par conséquent, il est reconnu par l'homme de l'art que pour des distributions 1,2,... i,..., n, ayant des IP_v obéissant à un classement $IP_{v1} < IP_{v2} < IP_{vi} < \dots IP_{vn}$, alors l'analyse expérimentale donnera $IP_{exp1} < IP_{exp2} < \dots IP_{expi} < \dots IP_{expn}$ et réciproquement à la condition que toutes ces valeurs soient mesurées dans des conditions expérimentales similaires.
 10 Pour qu'une réaction soit contrôlée, il est donc suffisant d'avoir $IP_v < 1,5$. Comme il n'existe pas de moyen exact de déterminer IP_v , nous utiliserons comme définition qu'une réaction est contrôlée si IP_{exp} , déterminé dans les conditions expérimentales strictement décrites ci-dessous, est plus petit que 2.

15 Pour déterminer IP_{exp} , nous avons utilisé la méthode suivante :

1 ml de la solution alcaline de polymérisation est mise sur une coupelle, qui est ensuite évaporée à température ambiante sous un vide inférieur à 1 mm de mercure. Le soluté est repris par 1 ml de l'éluant de la CES, et l'ensemble est ensuite injecté dans l'appareil
 20 de CES. L'éluant de la CES est une solution de $NaHCO_3$: 0,05 mol/l, $NaNO_3$: 0,1 mol/l, triéthylamine : 0,02 mol/l, NaN_3 0,03 % massique. La chaîne de CES contient une pompe isocratique (Waters 515) dont le débit est réglé à 0,5 ml/min, un four contenant une précolonne de type "Guard Column Ultrahydrogel Waters TM" une colonne linéaire de type "Ultrahydrogel Waters TM" de 30 cm de long et 7,8 mm de
 25 diamètre intérieur et un détecteur réfractométrique de type RI Waters TM 410. Le four est porté à la température de 60°C, et le réfractomètre est porté à la température de 50°C. Le logiciel de détection et de traitement du chromatogramme est le logiciel SECential, fourni par "L.M.O.P.S CNRS, Chemin du Canal, Vernaison, 69277". La CES est étalonnée par une série de 5 étalons de polyacrylate de sodium fourni par Polymer
 30 Standard Service.

De plus, il est souvent établi que par contrôle, on entend les critères supplémentaires suivants :

35 c) Une réaction où les masses molaires en nombre augmentent de manière strictement monotone lorsque l'avancement de la réaction augmente. Dans une polymérisation, le degré moyen de polymérisation, X_n , est défini simplement comme la moyenne arithmétique du nombre de monomères par chaîne de polymères. On peut alors obtenir la masse molaire moyenne en nombre, M_n , c'est-à-dire le degré moyen de

polymérisation multiplié par la masse molaire du monomère.

De manière générale, on peut définir deux types de réaction macromoléculaires, à savoir la polycondensation – qui ne permet pas la synthèse du polyacide acrylique – et la polymérisation. Une polymérisation est constituée d'un certain nombre de procédés différents tels que l'amorçage, la propagation et la terminaison (typiquement par dismutation, recombinaison ou transfert). Dans le cas où la terminaison n'est pas le produit de recombinaison (ou autres procédés bimoléculaires pour l'espèce active), il a été montré (voir par exemple : Odian, G. Principles of Polymerization ; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1991 ; Gregg, R.A. ; Mayo, F.R. J. Am. Chem. Soc. 1948, 70,2373 ; Mayo, F.R. J. Am. Chem. Soc. 1943, 65,2324 ; Brown, W.B. ; Szwarc, M Trans. Faraday Soc. 1958,54,416. Shulz, G.V. Z. Physik. Chem. 1939, B43,25) que le degré moyen de polymérisation à un instant donné et l'indice de polymolécularité sont donnés par :

$$X_n = \frac{1}{1-p} \quad (1)$$

$$IP_v = 1 + p \quad (2)$$

où p est le rapport de la vitesse de propagation à la somme des vitesses de chaque étape du mécanisme en chaînes. Pour la polycondensation, les formules (1) et (2) sont encore valables, mais p est plus simplement le degré d'avancement de la réaction. La polymérisation et la polycondensation ne permettent pas d'obtenir le même contrôle du degré moyen de polymérisation X_n en fonction de l'avancement de la réaction. Pour une polymérisation, X_n est plus ou moins constant dès les faibles degrés d'avancement de la réaction, alors que pour une polycondensation, il n'y a augmentation dramatique de X_n qu'à partir des très hauts degrés d'avancement. La polymérisation de l'acide acrylique est reconnue par l'homme de l'art comme faisant partie de la classe des réactions de polymérisation radicalaire, et donc on s'attend à ce que le degré de polymérisation moyen ne varie pas avec le degré d'avancement (conversion). En pratique, dans la polymérisation de l'acide acrylique, il se forme souvent des gels insolubles (comme décrit ci-dessus) qui compliquent l'analyse des degrés moyens de polymérisation.

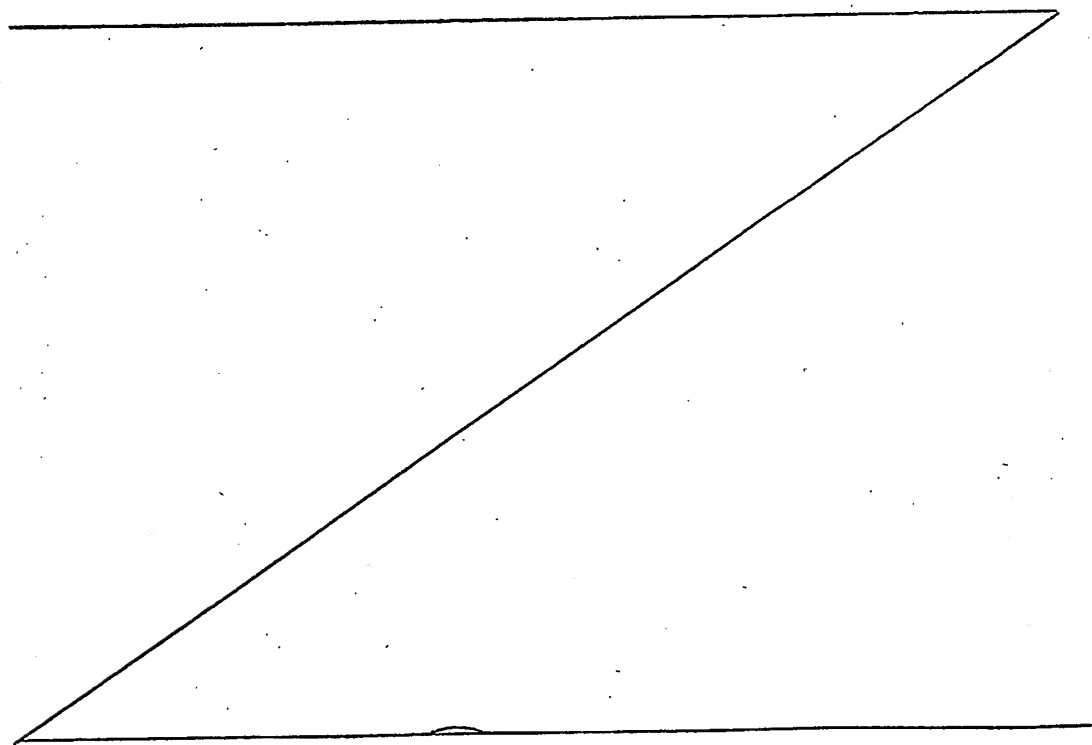
S'il n'y a pas d'étapes de terminaison ou de transfert, la polymérisation est alors vivante. Dans ce cas là, il a été montré que le degré moyen de polymérisation est le quotient du nombre de monomères consommés par le nombre d'armorceurs consommés (voir par exemple Flory, P.J. J. Am. Chem. Soc. 1940 62, 1561). Dans le cas où les constantes cinétiques de propagation (k_p) et d'amorçage (k_i) sont égales, Flory a démontré les

relations reliant X_n et le IP_v avec l'avancement de la réaction :

$$IP_v = 1 + \frac{v}{(v+1)^2} \quad (3)$$

$$X_n = \frac{[MON] - [M]}{[INIT]} \quad (4)$$

- 5 où v est le degré d'avancement, et $[MON]$ et $[INIT]$ sont respectivement les concentrations initiales du monomère et de l'amorceur, et $[M]$ la concentration du monomère au temps t considéré. Le comportement de IP_v est remarquable, après une augmentation rapide de IP_v jusqu'à 1,2 à bas degré d'avancement, sa valeur diminue asymptotiquement vers 1, à haut degré d'avancement. Lorsque les constantes
- 10 d'amorçage et de propagation sont différentes, Gold a montré que l'on peut écrire X_n et le IP_v en fonction du degré d'avancement de manière non triviale (voir Gold, L.J. Chem, Phys. 1958, 28,91). Dans ce cas, il faut remplacer $INIT$, qui est une concentration initiale, par la fraction de l'amorceur qui a réagi au temps t considéré. Le IP_v varie qualitativement de manière identique, cependant la décroissance asymptotique est plus
- 15 lente, et la valeur finale est plus haute. La masse molaire croît avec le degré d'avancement, c'est-à-dire ici la conversion, mais la variation n'est plus linéaire.



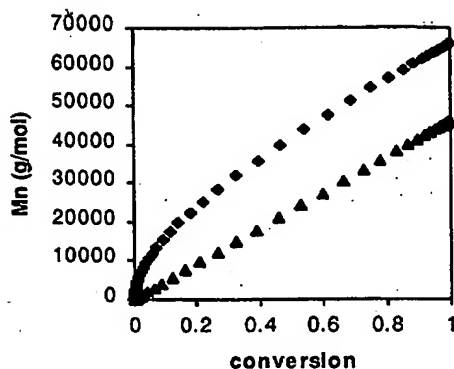


Figure 1 : Variation de M_n avec le degré d'avancement pour une polymérisation vivante d'après Gold (J. Chem. Phys. 1958, 28, 91) où la vitesse d'amorçage est égale à la vitesse de propagation (triangles) et pour une polymérisation où la vitesse d'amorçage est 10000 fois plus lente que la vitesse de propagation (losanges). Les valeurs utilisées pour ce tracé sont : $[MON] = 5 \text{ mol/l}$, $[amorceur] = 0.01 \text{ mol/l}$, $k_p = 100 \text{ l/mol/s}$, $k_i = 0.01 \text{ l/mol/s}$ (losanges) ou $k_i = 100 \text{ l/mol/s}$ (triangles). Lorsque $k_p = k_i = 100 \text{ l/mol/s}$, le degré d'avancement au bout de 30 minutes est de 100 %, et l' IP_v est de 1,0025 alors que dans le cas où $k_p = 100 \text{ l/mol/s}$ et $k_i = 0,01 \text{ l/mol/s}$, IP_v est de 1,219 et le degré d'avancement est aussi de 100 %.

Le modèle théorique de la polymérisation vivante indique que lorsque la vitesse d'amorçage n'est pas aussi rapide que la vitesse de propagation, la masse molaire augmente de manière monotone mais non linéaire avec le degré d'avancement. Dans la polymérisation de l'acide acrylique, où la valeur de k_p est très grande et non constante avec la conversion (V.A. Kabanov, I.A. Topchiev, T.M. Karaputadze, J.Polymer Sci. : Symposium n° 42, 173-183, 1973 et Kuchta F.D., Van Herk A.L.V., German A.N., Macromolecules 2000, 33, 3641), il arrive souvent que l'amorçage soit plus lent que la propagation. Donc, une condition nécessaire mais non suffisante pour que la polymérisation soit contrôlée est que la masse molaire du polymère évolue de manière croissante et monotone avec le degré d'avancement. Lorsque la polymérisation est très rapide, ce qui est le cas dans la polymérisation radicalaire de l'acide acrylique, l'échantillonnage de la réaction s'avère être trop difficile. Ce critère de contrôle ne peut être alors vérifié expérimentalement. On conçoit aisément que lorsque deux expériences sont conduites quantitativement avec des quantités de monomère différentes, tout autre paramètre étant identique par ailleurs, les masses molaires des polymères issus de ces expériences sont conceptuellement identiques à celles que l'on aurait obtenu dans une seule et même expérience à des conversions différentes (avec un ajout continu d'acide acrylique par exemple). On peut donc remplacer le critère ci-dessus par un critère

équivalent : la masse molaire du polymère final (obtenu à conversion supérieure à 90 %) croît de manière strictement monotone lorsque le rapport des concentrations de l'agent de transfert à monomère diminue.

- 5 d) Une réaction où la quantité d'agent de transfert est limitée. Plus précisément, les limites de quantité d'agent de transfert sont fixées de telle façon que le rapport molaire d'agent de transfert à monomère soit compris entre 0,001 % et 20 % et le rapport massique d'agent de transfert à monomère soit compris entre 0,01 % et 50 %, plus particulièrement entre 0,01 % et 10 % et encore plus particulièrement entre 10 0,01 % et 5 %. Dans la polymérisation radicalaire conventionnelle de l'acide acrylique, un agent de transfert peut être introduit pour limiter les masses molaires du polymère. Par exemple, Cellard et coll. a déterminé (Makromol. Chem. 1935, 1982) une constante de transfert au n-dodecanethiol-1 de l'ordre de 2 à 45°C. Dans ce cas, pour obtenir des masses molaires M_n de l'ordre de 1600 g/mol, les quantités 15 [acide acrylique] : [CTA] sont dans un rapport molaire de 8,4 : 1, en entendant par [CTA] la quantité d'agent de transfert en moles par litre. D'un point de vue plus général, afin d'obtenir des polymères de faible masse molaire M_n , il faut ajouter une quantité d'agent de transfert importante. Dans le cas contraire, l' IP_v sera plus grand que 2. En effet, il a été démontré que pour une polymérisation de conversion p , et de constante de transfert C_{tr} (voir par exemple E. Ranucci, F. Bignotti, End-Functionalized Oligomers by Chain Transfer Technique in Polymeric Materials Encyclopedia, J.D. Salamone, 1996, Version 1.1) alors, 20

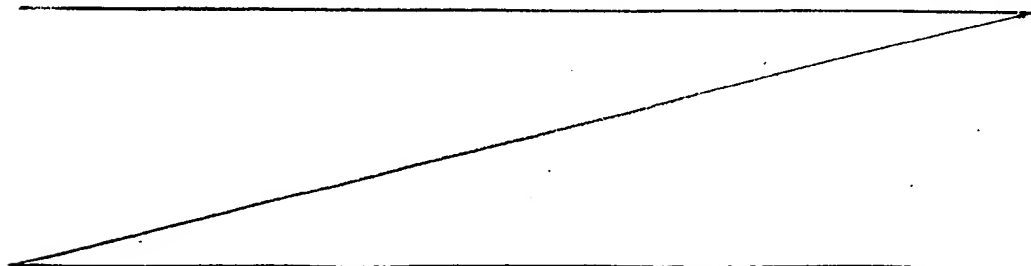
$$X_n = \frac{[MON]}{[CTA]} \times \frac{p}{1 - (1-p)^{C_{tr}}} \quad (5)$$

25

$$IP_v = \frac{2}{C_{tr}(2 - C_{tr})} \times \frac{(1 - (1-p)^{C_{tr}})(1 - (1-p)^{2-C_{tr}})}{p^2} \rightarrow \text{si } C_{tr} \approx 2 \quad (6)$$

30

où [MON] et [CTA] sont les quantités initiales de monomère et d'agent de transfert en moles par litre. Puisque chaque chaîne de polymère consomme un agent transfert, la conversion en agent de transfert est donné directement par $[MON]/[CTA](p/X_n)$.



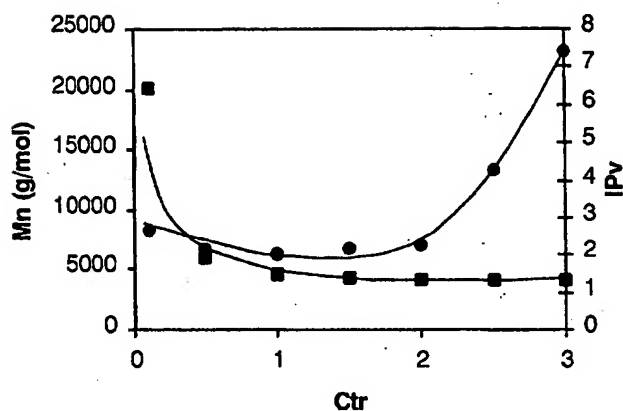


Figure 2 Mn (carrés) et IPV (ronds) à 90 % de conversion en monomère en fonction de la constante de transfert pour une polymérisation en présence d'agent de transfert dans le cas où $[MON] = 5 \text{ mol/l}$, $[CTA] = 0,1 \text{ mol/l}$.

La figure 2 donne une représentation graphique des équations 5 et 6. De manière évidente, lorsque la constante de transfert est faible (< 1), la masse molaire du polymère est grande donc peu d'agent de transfert est consommé. Dans ce cas, une grande quantité d'agent de transfert est nécessaire pour que la masse molaire diminue : le quatrième critère de contrôle n'est pas vérifié. De plus, la conversion en agent de transfert est faible. Lorsque la constante de transfert est grande (> 1), la masse molaire est nettement plus petite, et tout l'agent de transfert est rapidement consommé. Donc, en fin de polymérisation se créent des chaînes de polymères non transférées, de très haute masse molaire. LIP_v augmente alors fortement et le second critère de contrôle n'est pas vérifié. En résumé, la Demanderesse entend scientifiquement par « contrôlée » une réaction où les deux conditions suivantes sont simultanément remplies :

- a) le polymère est formé en l'absence de gel, même lorsque le degré d'avancement de la réaction est proche de 100 % (supérieur à 90 %),
 - b) l'indice de polymolécularité vrai (IP_v) (= PD vraie) est inférieur à 1,5 (ou dont l'indice de polymolécularité expérimental IP_{exp} est inférieur à 2),
- et, où les deux conditions supplémentaires sont préférentiellement remplies
- c) les masses molaires en nombre augmentent de manière strictement monotone lorsque l'avancement de la réaction augmente,

d) la quantité d'agent de transfert est comprise dans des limites qui seront par exemple dans le cas d'espèce de 0,001 % à 20 % (molaires) et 0,01 % à 50 % (massiques), plus particulièrement entre 0,01 % et 10 % et encore plus particulièrement entre 0,01 % et 5 %.

5

La polymérisation radicalaire de l'acide acrylique en milieu hydro-alcoolique, lorsqu'elle est effectuée dans les conditions conventionnelles de polymérisation radicalaire telles qu'elles sont connues par l'homme de l'art, est caractérisée par une vitesse de polymérisation extrêmement rapide : les polymérisations sont exothermiques.

10

Le polymère qui est obtenu à haute conversion est réticulé et a l'aspect d'un gel gonflé en présence d'eau lorsque la masse molaire n'est pas maîtrisée. En présence d'agents de transfert, il est connu qu'il est possible de réduire la masse molaire du polymère résultant, comme indiqué plus haut (EP 0 405 818) mais le produit obtenu n'obéit pas à l'ensemble des conditions de contrôle tel que défini ci-dessus, dans le sens où

15

a) LIP_{exp} est plus grand que 2, même lorsque le polymère est obtenu par la mise en œuvre d'un agent de transfert (EP 0 002 771). LIP_{exp} peut être alors réduit en fractionnant le polymère, par un système de séparation physique ou physico-chimique (EP 0 046 573 ; EP 0 717 051).

20

b) Le contrôle se fait en présence de quantités importantes d'agent de transfert : dans certains cas, comme celui précité ci-dessus, l'agent de transfert est aussi le solvant de polymérisation.

25

La Demanderesse s'est donc imposée un objectif ambitieux, qui correspond aux besoins non satisfaits de l'industrie à ce jour, c'est-à-dire d'atteindre **SIMULTANEMENT** les deux critères ci-dessous :

30

a) IP_v très faible pour des masses molaires M_n supérieures à 1000, c'est-à-dire un $IP_{exp} < 2$ sans séparation physique ou physico-chimique.

b) Absence de gel à la polymérisation même aux taux de conversion très élevés à savoir supérieurs à 90 %.

35

De manière préférentielle, la Demanderesse s'est imposée d'atteindre **SIMULTANEMENT** les quatre critères ci-dessous :

a) IP_v très faible pour des masses molaires M_n supérieures à 1000, c'est-à-dire un $IP_{exp} < 2$ sans séparation physique ou physico-chimique.

- b) Absence de gel à la polymérisation même aux taux de conversion très élevés à savoir supérieurs à 90 %.
- 5 c) Taux de conversion très élevé (> 90 %) dans un temps de réaction raisonnable pour l'industrie, c'est-à-dire au bout de 4 heures à 100°C, de préférence au bout de 2 heures à 90°C et sous pression atmosphérique.
- 10 d) En utilisant une quantité d'agent(s) de transfert limitée et acceptable dans l'industrie, c'est-à-dire dans des limites qui seront par exemple dans le cas d'espèce de 0,001 % à 20 % (molaires) et 0,01 % à 50 % (massiques), plus particulièrement entre 0,01 % et 10 % et encore plus particulièrement entre 0,01 % et 5 %.

De plus, de manière tout à fait préférée, on recherchera à atteindre avec le plus de précision possible le poids moléculaire visé.

15

De manière encore plus préférentielle, on fera alors en sorte qu'un cinquième critère soit également simultanément atteint à savoir que les masses molaires en nombre augmentent de manière strictement monotone lorsque l'avancement de la réaction augmente.

20

Par « strictement » monotone, la Demanderesse entend le fait que les masses molaires en nombre augmentent en permanence, sans même un palier horizontal; ni naturellement une régression ce qui serait contraire au caractère « monotone ».

25

On obtiendra ainsi, de plus, un contrôle total de la réaction.

Art antérieur

30

On connaît une première voie pour réduire l'IP_v des polymères d'acide acrylique et de ses sels, qui est d'opérer par élimination des fractions de bas poids moléculaires, notamment par extraction (EP 0 046 573).

35

La voie choisie par la Demanderesse est d'opérer par une réduction directe de l'IP_v durant la polymérisation, avec donc un IP_v très réduit en sortie du réacteur de polymérisation.

Il est rappelé ici que l'IP_v doit être défini avec précision dans un système de référence complet et précis, ce qui sera fait ci-dessous, faute de quoi une comparaison avec, par exemple, l'art antérieur, n'aurait aucun sens.

Dans l'art antérieur, on peut discerner deux périodes principales.

Avant 1996, il existe des brevets concernant la polymérisation de l'acide acrylique, mais dont le produit final ne peut en aucun cas répondre aux critères visés par l'invention, qui ont été développés ci-dessus.

Par exemple, ou bien l' IP_v était bien trop élevé, ou bien le taux de conversion était bien trop faible.

10 On pouvait par exemple obtenir un IP_v très satisfaisant mais au prix d'un taux de conversion, dans les conditions acceptables dans l'industrie, de seulement 15 %, ou bien un excellent taux de conversion (95 %) mais au prix d'un IP_v très médiocre (voir tableau 1 suivant).

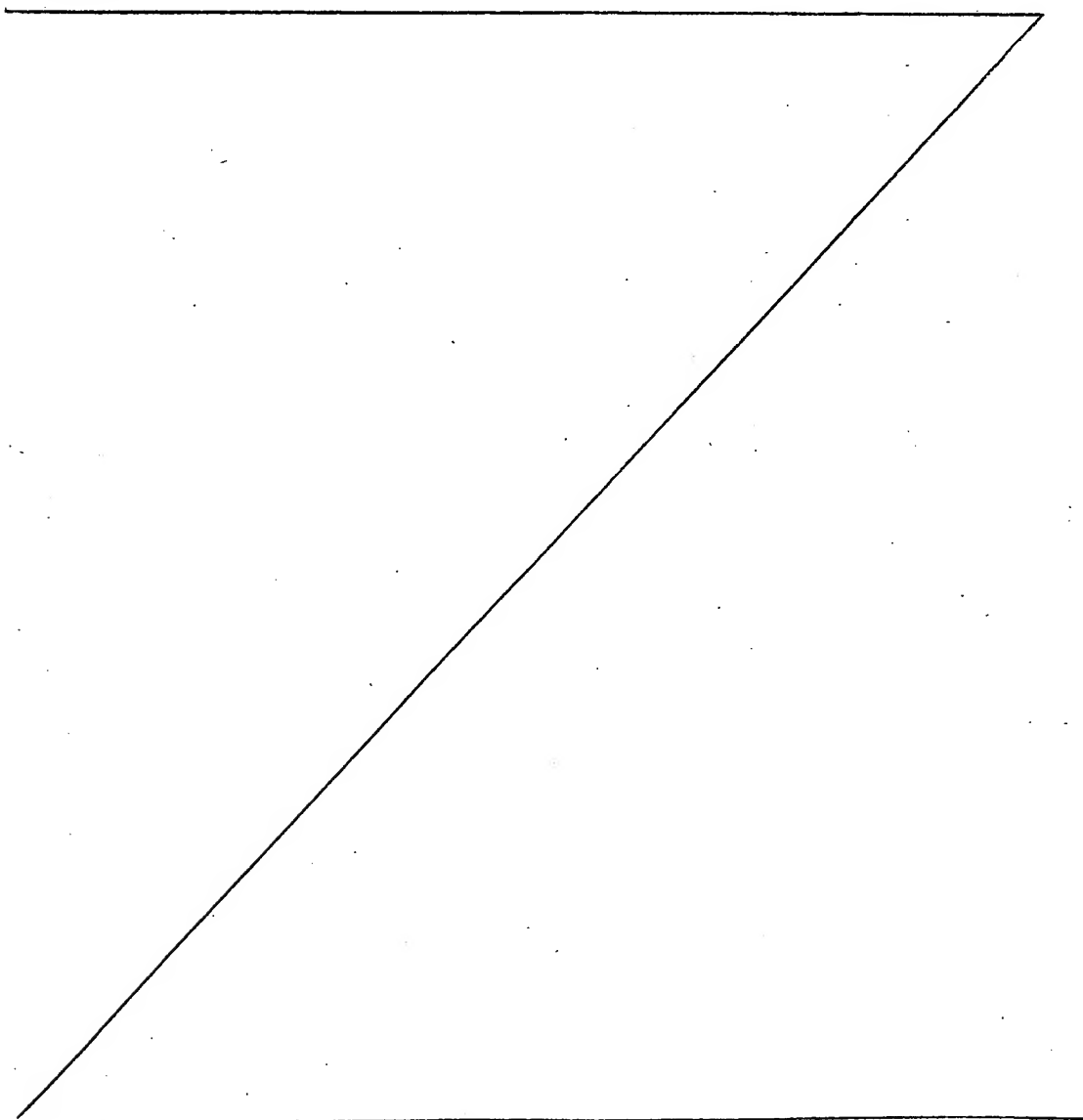
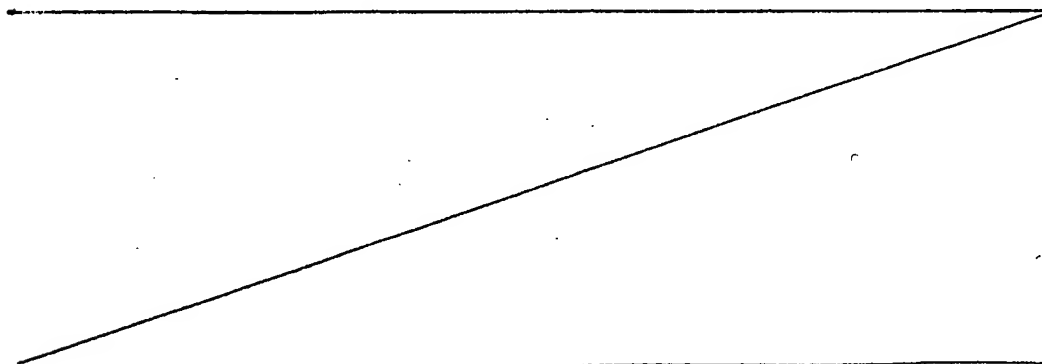


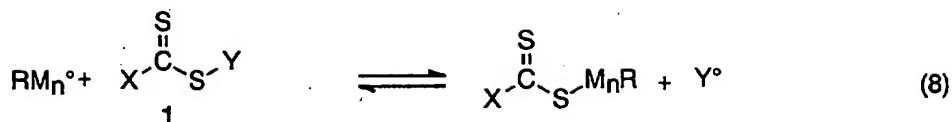
TABLEAU 1

REFERENCE	SOCIETE	Mw (g/mole)	IP _{exp}
GX86	COATEX	3320	2,26
AB 100	COATEX	5570	2,40
P50	COATEX	10170	3,10
COLLOID 211	RHODIA INC.	4380	2,29
NOPCOSPERSE 44	HENKEL	7565	2,60
DISPEX N40	CIBA	4655	2,51
OROTAN 963	ROHM & HAAS	3550	2,35
BELSPERSE 164	CIBA	3935	2,34
ACUSOL 445	ROHM & HAAS	6030	2,26
ACUMER 9300	ROHM & HAAS	5780	2,38
POLYSTABIL MO	STOCKHAUSEN	6520	2,39

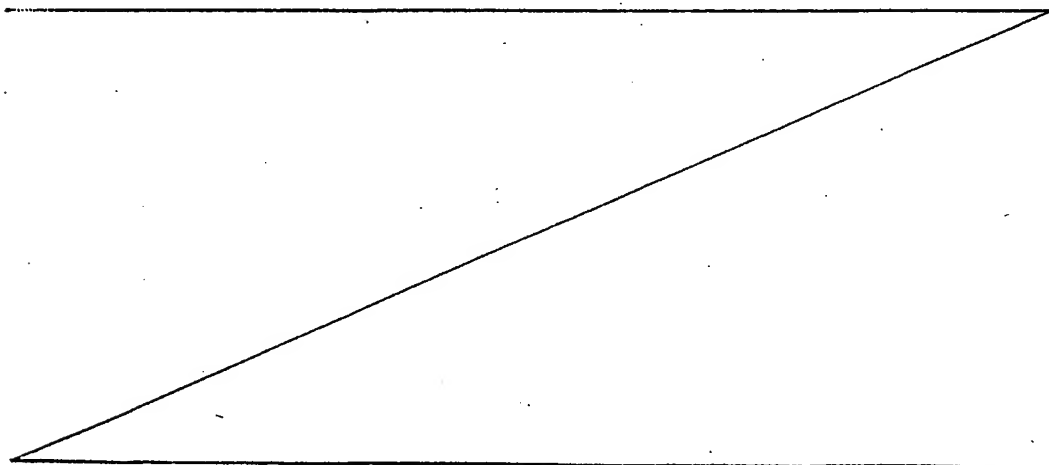
5 Après 1996, est apparue la technologie connue sous le vocable de « RAFT », dont l'art
antérieur correspondant sera relaté ci-dessous.

10 La polymérisation radicalaire de type RAFT (transfert réversible par addition
fragmentation) est un procédé de polymérisation découvert très récemment. Dans ce
procédé, un agent de transfert spécifique (composé 1 CTA) est introduit dans le milieu
réactionnel, en plus du monomère (M) et de l'amorceur de polymérisation (I).





A très bas taux de conversion, l'amorceur génère des radicaux libres qui se propagent (équation 7). Eventuellement, ces radicaux réagissent avec l'agent de transfert 1 pour donner un nouveau radical Y^\bullet et une chaîne transférée, terminée par le groupe $\text{X}-\text{C}=\text{S}-\text{S}-$. Il faut remarquer que ces chaînes transférées ne diffèrent de l'agent de transfert initial que par le groupement Y. Elles peuvent donc être considérées comme des macro agents de transfert. Après un certain temps, la proportion de chaînes transférées est assez grande pour que le transfert ait lieu entre les radicaux libres et les chaînes dormantes (équation 9) et non entre les radicaux libres et le CTA. La réaction de transfert (9) étant rapide (c'est l'une des conditions nécessaires pour que la polymérisation soit contrôlée), toutes les chaînes (radicalaires et transférées) s'échangent rapidement entre elles, et croissent donc à la même vitesse. Donc, en fin de polymérisation, toutes les chaînes ont la même longueur (à un élargissement statistique près) et l'indice de polymolécularité final est donc faible. Théoriquement, comme le transfert ne change pas la concentration de radicaux libres, $[\text{R}^\bullet]$, la vitesse de propagation n'est pas affectée par la présence du composé. De plus, le nombre de chaînes mortes (produites par couplage radicalaire) correspond exactement à la quantité d'amorceur efficace décomposé. Donc, la polymérisation présente des caractéristiques de polymérisation contrôlée si $[\text{I}] \ll [\text{CTA}]$.



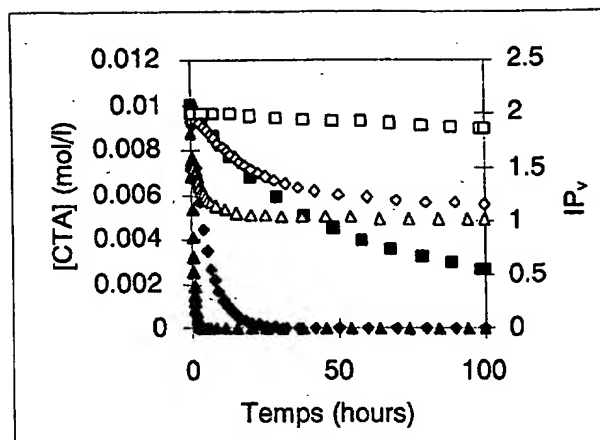


Figure 3 a

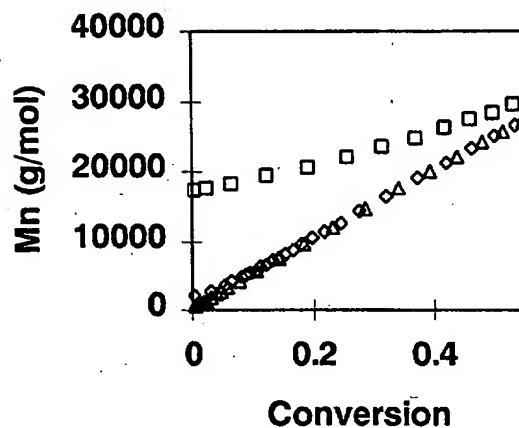


Figure 3 b

5

Figure 3 : Cinétiques simulées d'une polymérisation RAFT.

Figure 3 a : Concentration de l'agent de transfert (axe de gauche, symboles noirs) et indice de polymolécularité, IP_v (axe de droite, symboles blancs) pour une constante de transfert respectivement de 3 (carrés), 30 (losanges) et 300 (triangles).

Figure 3 b : Masse molaire moyenne en nombre en fonction de la conversion, lorsque C_{tr} vaut 3 (carré), 30 (losange) et 300 (triangle). Conditions pour la simulation : $[M] : [CTA] : [INIT] = 1000 : 1 : 0,005$, $k_p = 850$ l/mol/s, $k_t = 10^8$ l/mol/s, $k_i = 10^{-5}$ /s, $[M]_i = 8$ mol/l.

15

La figure 3 qui est issue de nos travaux antérieurs (I Uzulina, S. Kanagasabapathy, J Claverie, Macromol. Symp, 33-38, 2000) illustre le comportement de la polymérisation

lorsque la constante de transfert (définie comme le rapport des constantes cinétiques de transfert à propagation) augmente. Plus celle-ci est grande, plus IP_v s'approche de 1, plus la masse molaire croît linéairement avec la conversion. Une condition nécessaire de contrôle pour la polymérisation de l'acide acrylique est donc que la constante de transfert soit grande. Il faut noter qu'il n'existe pas de moyen de bien choisir un agent de transfert pour que cette condition soit vérifiée. Des brevets récents (WO 98/01478, WO 99/05099, WO 99/31144) préconisent l'emploi de certains agents de transfert pour remplir cette fonction. Dans aucun de ces brevets, la polymérisation de l'acide acrylique en milieu alcoolique, hydroalcoolique et aqueux n'est cependant décrite.

Il a été montré que certains des composés préconisés par ces brevets n'étaient pas adéquats pour la polymérisation de l'acide acrylique.

Par exemple, le brevet WO 98/01478 décrit l'utilisation d'agents du type $R-C(=S)-SR'$. Dans ce brevet, la synthèse du polyacide acrylique est décrite. Exemple 22 : Réaction dans le DMF en utilisant $PhC(=S)S-CHMePh$. A $60^\circ C$, au bout de 4 heures, la conversion est de 17,5 %.

Il n'y a pas d'analyse directe des masses molaires, et le polymère est méthylé par une méthode non décrite pour donner du polyméthyl acrylate, qui, lui, est analysé par CES. Dans l'exemple 31, un copolymère à blocs ABu-AA (où ABu est l'acrylate de butyle, AA est l'acide acrylique) est préparé dans le diméthylformamide (DMF). Le rendement en AA est de 8,3 %.

Les résultats de ce brevet sont repris dans l'article "Living Free Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer : the RAFT Process", *Macromolecules*, 1998, 31, 5559 by J Chiefari, K.B. Chong, F.Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T.P.T. Le, R.T.A. Mayadunne, G.F.Meijs, C.L. Moad, G.Moad E.Rizzardo, S.H. Thang.

La polymérisation de l'acide acrylique est décrite dans le DMF (qui ne fait pas partie des solvants industriellement acceptables ou privilégiés, pour des raisons bien connues d'emploi, d'environnement, et de problèmes liés à l'élimination du DMF après la polymérisation) à $60^\circ C$, donnant 18 % de conversion en 4 heures.

Dans le livre intitulé « Controlled/ living Radical Polymerization » édité par K. Matyjaszewski ACS Symposium Series 768, Année 2000, un chapitre écrit par E.Rizzardo, J. Chiefari, Roshan T.A.Mayadunne, G.Moad et San H.Thang enseigne à la Demanderesse qu'il est possible de polymériser l'acide acrylique en présence d'agent de

transfert du type Phényle—C(=S)—S—C—(CH₃)₂—C≡N dans le méthanol pour des taux de conversion de l'ordre de 50 % au bout de 16 heures de réaction. A nouveau, des polymères sont analysés après méthylation.

5 Or, il se trouve que, particulièrement à l'échelle industrielle, il est nécessaire de polymériser à des conversions élevées (plus de 90 %, voire plus de 95 %), tout en gardant le contrôle, tel que défini ci-dessus. D'autre part, il est nécessaire à l'échelle industrielle de pouvoir effectuer la polymérisation dans des conditions modérées de température (moins de 100°C) sans que la polymérisation ne dure trop longtemps.

10

Aucun des brevets précités, ni des brevets (WO 97/09400 ; WO 99/35177) qui traitent de la synthèse de copolymères à blocs avec des composés de la même famille ne permettent de sélectionner une classe de composés de type agents de transfert qui remplissent l'ensemble des conditions qu'il est nécessaire de remplir pour polymériser
15 avec contrôle l'acide acrylique en milieu aqueux ou hydroalcoolique.

En fait, dans un même brevet, il est possible de trouver des composés qui soient clairement néfastes pour le contrôle et d'autres qui peuvent convenir. Notre invention comprend donc la sélection d'une classe adéquate de composés qui permettent la
20 polymérisation de l'acide acrylique. Par exemple, au contraire, nous avons trouvé que les composés de type PhC(=S)SR sont des inhibiteurs très puissants de la polymérisation de l'acide acrylique (exemples 26, 27 et 28), alors que leur utilisation est préconisée dans les brevets WO 98/01478, WO 99/05099, et WO 99/31144. De même, nous avons trouvé que certains dithiocarbamates (exemples 30 et 31) ne permettent pas
25 d'obtenir un contrôle satisfaisant de la polymérisation alors que ces mêmes dithiocarbamates sont préconisés dans les brevets WO 99/31144 et WO 99/35177. Nous notons finalement que les brevets WO 99/35177 et FR 2764892 exemplifient les synthèses de copolymères à blocs à partir de composés xanthates, dithiocarbamates ou dithioesters. Dans aucun de ces brevets, la polymérisation de l'acide acrylique est
30 exemplifiée en tant que premier ou second bloc, c'est-à-dire après réamorçage par une espèce de type macromoléculaire. Comme les brevets WO 99/35177 et FR 2764892 divulguent des copolymères à blocs sans unité acide acrylique, ils ne peuvent aider l'homme du métier à sélectionner un agent de transfert adéquat pour l'homopolymérisation contrôlée de l'acide acrylique ou pour la copolymérisation
35 statistique avec un comonomère hydrosoluble, objet de la présente invention.

Le brevet WO 98/01478 ne revendique pas l'utilisation des composés de type RO-C(=S)-SR', mais toutes sortes de composés R-C(=S)-SR' et peut être C(=O)-O-C(=S)-SR'.

Le brevet WO 99/31144 ne décrit pas la polymérisation de l'acide acrylique, alors que celle ci était décrite dans le document précédent.

- 5 Le brevet FR 2764892 décrit la synthèse de nouveaux copolymères à blocs obtenus en mettant en présence un générateur de radicaux (amorceur classique), des monomères vinyliques (parmi lesquels sont cités l'acide acrylique et l'acide méthacrylique) et un précurseur polymère, de formule générale A-C(S)B-P obtenu par polymérisation radicalaire de monomères courants, mis en présence de catalyseurs RAFT. Parmi ces
10 catalyseurs, les xanthates sont cités, recommandés et exemplifiés.

Les monomères utilisés en précurseur sont le styrène, l'acrylate de méthyle, l'acétate de vinyle et l'acrylate d'éthyl-hexyle. Le deuxième bloc est réalisé avec du styrène ou de l'acrylate de méthyle.

15

Il n'y a aucune référence à un quelconque rendement et les polymères obtenus sont précipités avant les analyses CES.

20

25

30

35

La présente invention concerne les homopolymères de l'acide acrylique et les copolymères dudit acide avec l'un au moins des monomères hydrosolubles choisis parmi l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, maléique, fumarique, l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide 2-méthacrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide 3-méthacrylamido-2-hydroxy-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide allylsulfonique, l'acide méthallylsulfonique, l'acide allyloxybenzène sulfonique, l'acide méthallyloxybenzène sulfonique, l'acide 2-hydroxy-3-(2-propényloxy)propane sulfonique, l'acide 2-méthyl-2-propène-1-sulfonique, l'acide éthylène sulfonique, l'acide propène sulfonique, l'acide 2-méthyl sulfonique, l'acide styrène sulfonique ainsi que tous leurs sels, l'acide vinyl sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acrylate ou méthacrylate de sulfopropyle, le sulfométhylacrylamide, le sulfométhylméthacrylamide ou encore parmi l'acrylamide, le méthylacrylamide, le n-méthylolacrylamide, le n-acryloylmorpholine, le méthacrylate d'éthylène glycol, l'acrylate d'éthylène glycol, le méthacrylate de propylène glycol, l'acrylate de propylène glycol, l'acide propène phosphonique, le phosphate d'acrylate ou méthacrylate d'éthylène ou propylène glycol ou bien encore parmi la vinylpyrrolidone, le méthacrylamido propyl triméthyl ammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl ammonium éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés ou non et/ou le diméthyldiallylchlorure d'ammonium, ainsi que leurs mélanges.

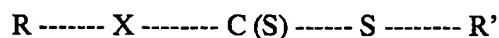
Il existe donc, malgré le progrès enregistré par la technologie « RAFT », un besoin important et reconnu pour un procédé, et des agents de transfert adaptés, d'homopolymérisation de l'acide acrylique ou de copolymérisation de l'acide acrylique avec au moins un monomère hydrosoluble tel que précité, remplissant les critères ci-

5

Résumé de l'invention

L'invention concerne donc dans son aspect le plus général un procédé pour l'homopolymérisation de l'acide acrylique et de ses sels ou de copolymérisation de l'acide acrylique avec au moins un monomère hydrosoluble tel que précité, en solution, pour l'obtention de polymères non réticulés, caractérisé en ce qu'il utilise comme agent(s) de transfert des produits choisis parmi ceux définis par la formule générale :

15



dans laquelle :

20

$X = O$ ou S ,

R représente un groupe permettant de stabiliser la fonction $R\text{---}X$ par une liaison covalente de type $C\text{---}X$,

25

R' représente un groupe tel que la liaison $R'\text{---}S$ soit une liaison de type $C\text{---}S$.

30

Le procédé selon l'invention se caractérise de manière préférentielle en ce que le système solvant de la polymérisation est un système aqueux ou hydro-alcoolique, les alcools considérés possédant de 1 à 4 atomes de carbone inclus, et pouvant être primaires, secondaires ou tertiaires, de préférence primaires ou secondaires.

De manière tout à fait préférée,

35

R est un groupe choisi parmi les groupes aryles ou alkyles ou phényles, ces groupes pouvant être substitués par des radicaux du type hétérocyclique, alkylthio, alkoxycarbonyle, aryloxy, aryloxy, carboxy, acyloxy, carbamoyle, cyano, dialkyl-ou diaryl-phosphonato, dialkyl- ou diarylphosphinato ou carboxyles ou carbonyles ou éthers ou alcools ou leurs mélanges et

R' est un groupe comprenant au moins un atome de carbone secondaire ou tertiaire lié à l'atome de soufre,

De manière encore plus préférée,

5

Si X = O,

10

R est un groupe aryle ou phényle ou phényle portant un ou plusieurs groupes esters, éthers, acides, alcools, amines, sulfates, sulfonates, phosphates, phosphonates ou cétones,

R' est un groupe attaché à l'atome de soufre par un carbone secondaire ou tertiaire dont l'un au moins des substituants est un groupe phényle ou carbonyle,

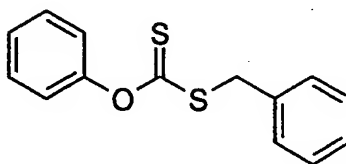
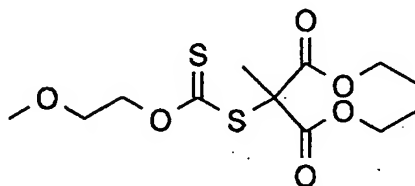
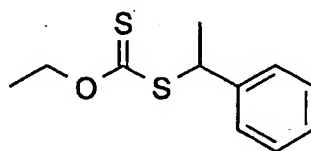
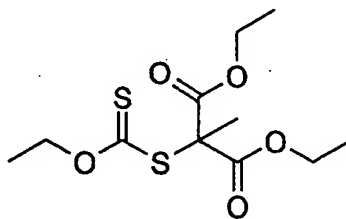
15

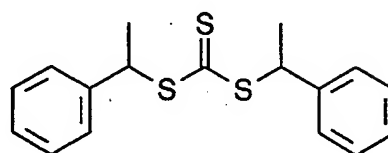
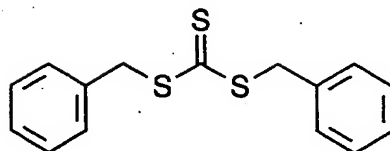
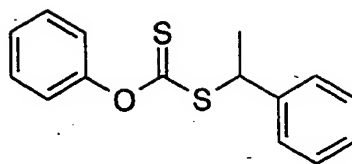
Si X = S,

R = R' avec R' un groupe identique à celui déjà cité.

Enfin de manière tout à fait préférée, les agents de transfert sont choisis parmi

20





5 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le procédé est de plus caractérisé en ce que les paramètres de réaction et le choix des agents de transfert sont adaptés de telle sorte qu'il permet d'atteindre **SIMULTANEMENT** les deux critères ci-dessous :

10 a) IP_v très faible pour des masses molaires M_n supérieures à 1000, c'est-à-dire un $IP_{exp} < 2$ sans séparation physique ou physico-chimique,

b) Absence de gel à la polymérisation même aux taux de conversion très élevés à savoir supérieurs à 90 %.

15 De manière préférentielle, la Demanderesse s'est imposé d'atteindre **SIMULTANEMENT** les quatre critères ci-dessous :

a) IP_v très faible pour des masses molaires M_n supérieures à 1000, c'est-à-dire un $IP_{exp} < 2$ sans séparation physique ou physico-chimique,

20 b) Absence de gel à la polymérisation même aux taux de conversion très élevés à savoir supérieurs à 90 %.

25 c) Taux de conversion très élevé ($> 90\%$) dans un temps de réaction raisonnable pour l'industrie, c'est-à-dire au bout de 4 heures à 100°C , de préférence au bout de 2 heures à 90°C et sous pression atmosphérique.

- d) En utilisant une quantité d'agent(s) de transfert limitée et acceptable dans l'industrie, c'est-à-dire dans des limites qui seront par exemple dans le cas d'espèce de 0,001 % à 20 % (molaires) et 0,01 % à 50 % (massiques), plus particulièrement entre 0,01 % et 10 % et encore plus particulièrement entre 0,01 % et 5 %.

5

De manière encore plus préférentielle, on fera alors en sorte qu'un cinquième critère soit également simultanément atteint à savoir que les masses molaires en nombre augmentent de manière strictement monotone lorsque l'avancement de la réaction augmente.

10

Par « strictement » monotone, la Demanderesse entend le fait que les masses molaires en nombre augmentent en permanence, sans même un palier horizontal ; ni naturellement une régression ce qui serait contraire au caractère « monotone ».

15

L'invention concerne également les agents de transfert utilisés dans le procédé ci-dessus, ainsi que les polymères obtenus par le procédé ci-dessus, ainsi que les applications de ces polymères dans l'industrie, et les produits industriels, caractérisés en ce que ils ont été obtenus en employant lesdits polymères.

20

Ainsi, l'invention concerne les suspensions aqueuses de charges minérales contenant lesdits polymères et plus particulièrement contenant de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit polymère par rapport au poids sec total des charges minérales.

25

Ces suspensions aqueuses de charges minérales se caractérisent également en ce que la charge minérale est choisie parmi le carbonate de calcium naturel tel que notamment la calcite, la craie ou encore le marbre, le carbonate de calcium synthétique encore appelé carbonate de calcium précipité, les dolomies, l'hydroxyde de magnésium, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, ou encore l'hydroxyde d'aluminium ou toute autre charge minérale habituellement mise en œuvre dans les domaines tels que notamment le

30

domaine papetier en particulier dans le couchage du papier et la charge de masse du papier, pétrolier, de la peinture, du traitement des eaux, de la détergence, de la céramique, des ciments ou des liants hydrauliques, des travaux publics, des encres et des vernis, de l'encollage des textiles ou encore du finissage du cuir.

35

Les papiers fabriqués et/ou couchés selon l'invention se caractérisent en ce qu'ils contiennent les dites suspensions aqueuses de charges minérales selon l'invention.

Les formulations de peinture selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent lesdites suspensions aqueuses de charges minérales selon l'invention.

Les boues de forage selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent lesdites suspensions aqueuses de charges minérales selon l'invention.

5 En pratique l'opération de délitage encore appelée opération de dispersion de la substance minérale à disperser peut s'effectuer de deux manières différentes.

10 Une des manières consiste à réaliser sous agitation la préparation d'une suspension de charges minérales en introduisant tout ou partie de l'agent dispersant selon l'invention dans la phase aqueuse, puis le matériau minéral, de manière à obtenir la suspension aqueuse de charges minérales mise en œuvre dans les domaines d'applications précités.

15 Une autre des manières consiste à préparer la suspension de charges minérales en introduisant dans le gâteau de charge minérale la totalité de la quantité d'agent dispersant à tester de manière à obtenir la suspension aqueuse de charges minérales mise en œuvre dans les domaines d'applications précités. Cette opération de délitage peut être consécutive à l'opération de broyage décrite ci-après ou bien peut être mise en œuvre de manière totalement indépendante.

20 Ainsi, en pratique, l'opération de broyage de la substance minérale à affiner consiste à broyer la substance minérale avec un corps broyant en particules très fines dans un milieu aqueux contenant l'agent d'aide au broyage.

25 A la suspension aqueuse de la substance minérale à broyer, on ajoute le corps broyant de granulométrie avantageusement comprise entre 0,20 et 4 millimètres. Le corps broyant se présente en général sous la forme de particules de matériaux aussi divers que l'oxyde de silicium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zirconium ou de leurs mélanges, ainsi que les résines synthétiques de haute dureté, les aciers, ou autres. Un exemple de composition de tels corps broyants est donné par le brevet FR 2303681 qui décrit des éléments broyants formés 30 % à 70 % en poids d'oxyde de zirconium, 0,1 % à 5 %
30 d'oxyde d'aluminium et de 5 à 20 % d'oxyde de silicium.

35 Le corps broyant est de préférence ajouté à la suspension en une quantité telle que le rapport en poids entre ce matériau de broyage et la substance minérale à broyer soit d'au moins 2/1, ce rapport étant de préférence compris entre les limites 3/1 et 5/1.

Le mélange de la suspension et du corps broyant est alors soumis à l'action mécanique de brassage, telle que celle qui se produit dans un broyeur classique à micro-éléments.

Le temps nécessaire pour aboutir à la finesse souhaitée de la substance minérale après broyage varie selon la nature et la quantité des substances minérales à broyer, et selon le mode d'agitation utilisé et la température du milieu pendant l'opération de broyage.

- 5 Les suspensions aqueuses ainsi obtenues peuvent être utilisées dans le domaine du papier en charge de masse ou en couchage.

Pendant la fabrication de la feuille de papier, c'est-à-dire pendant leur utilisation comme charge de masse, ces suspensions peuvent être mises en œuvre avec les cassés
10 de couchage.

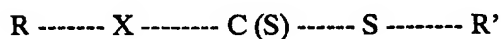
Elles peuvent être également mises en œuvre dans le domaine des peintures ou des boues de forage.

15 Description détaillée de l'invention

L'invention concerne donc notamment un procédé tel que défini ci dessus, dont on donnera ci-dessous des modes préférés mais non limitatifs.

- 20 Par « agents de transfert » on désignera dans toute la présente demande, y compris les revendications, des agents de transfert de type de ceux employés dans la technologie RAFT, c'est-à-dire capables d'arrêter la croissance des chaînes polymères mais de manière NON irréversible.

- 25 Le ou les agents de transfert utilisés dans le procédé selon l'invention sont des produits choisis parmi ceux définis par la formule générale :



- 30 dans laquelle :

$X = O$ ou S ,

- 35 R représente un groupe permettant de stabiliser la fonction $R\text{---}X$ par une liaison covalente de type $C\text{---}X$,

R' représente un groupe tel que la liaison $R'\text{---}S$ soit une liaison de type $C\text{---}S$.

De manière tout à fait préférée,

R est un groupe choisi parmi les groupes aryles ou alkyles ou phényles, ces groupes pouvant être substitués par des radicaux du type hétérocyclique, alkylthio, alkoxy-carbonyl, aryloxy-carbonyl, carboxy, acyloxy, carbamoyl, cyano, dialkyl-ou diaryl-phosphonato, dialkyl- ou diarylphosphinato ou carboxyles ou carbonyles ou éthers ou alcools ou leurs mélanges et

R' est un groupe comprenant au moins un atome de carbone secondaire ou tertiaire lié à l'atome de soufre,

De manière encore plus préférée,

Si $X = O$,

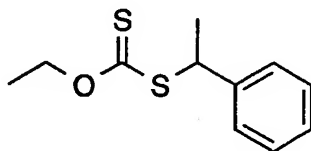
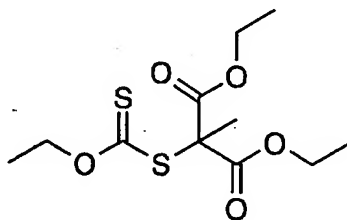
R est un groupe aryle ou phényle ou phényle portant un ou plusieurs groupes esters, éthers, acides, alcools, amines, sulfates, sulfonates, phosphates, phosphonates ou cétones,

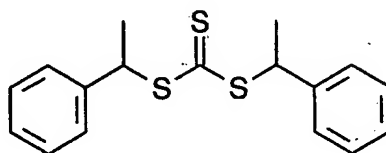
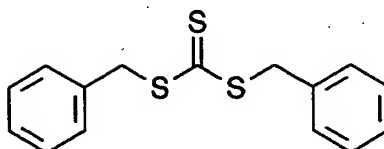
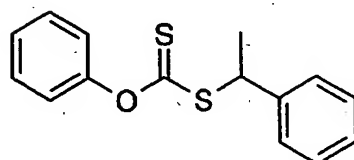
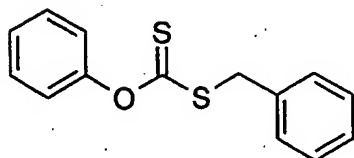
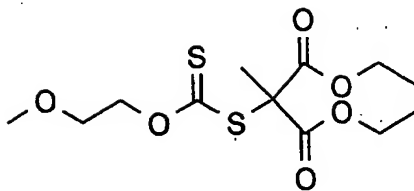
R' est un groupe attaché à l'atome de soufre par un carbone secondaire ou tertiaire dont l'un au moins des substituants est un groupe phényle ou carbonyle,

Si $X = S$,

$R = R'$ avec R' un groupe identique à celui déjà cité.

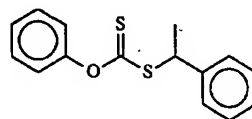
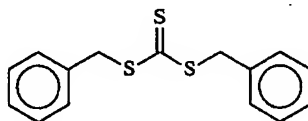
Enfin de manière tout à fait préférée, les agents de transfert sont choisis parmi

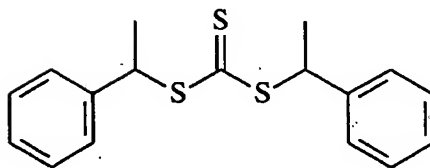
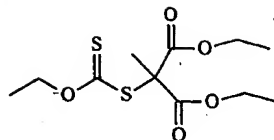




- 5 Selon un mode de réalisation tout à fait préféré, les agents de transferts sont choisis de telle manière qu'ils conduisent à une croissance des masses moléculaire en nombre, lorsque la réaction progresse, qui soit « strictement monotone ».

- 10 Selon encore un mode de réalisation préféré, les agents de transfert sont dans ce cas choisis parmi les suivants :





5

Cette disposition permet d'atteindre avec précision le poids moléculaire visé à partir des réactifs de départ, c'est-à-dire la propriété très appréciée dans l'industrie de pouvoir obtenir le poids moléculaire recherché. Si par exemple, lorsque le taux de conversion est de 90 %, la masse molaire en nombre est de 3 500 g / mole, on saura que, pour obtenir une masse molaire en nombre de seulement 1 800, il conviendra de stopper la polymérisation à 45 %.

10

L'invention vise des masses molaires M_n de l'ordre de 1000 à 1 million (1M) de Dalton, de préférence de 2 000 à 1 000 000, de préférence de 2 000 à 500 000, de préférence de 2 000 à 300 000, de préférence de 2 000 à 50 000, de préférence de 2 000 à 30 000, et de préférence de 2 000 à 15 000 Dalton.

15

Selon encore un mode de réalisation préféré, les limites de quantité d'agent de transfert sont fixées de telle façon que le rapport molaire d'agent de transfert à monomère soit compris entre 0,001 % et 20 % et le rapport massique d'agent de transfert à monomère soit compris entre 0,01% et 50 %.

20

De préférence, le rapport molaire d'agent de transfert à monomère est compris entre 0,01 % et 10 % et le rapport massique d'agent de transfert à monomère est compris entre 0,01 et 10 %.

25

De préférence, le rapport molaire d'agent de transfert à monomère est compris entre 0,1 % et 5 % et le rapport massique d'agent de transfert à monomère est compris entre 0,01 et 5 %.

30

De manière tout à fait préférée, le rapport molaire d'agent de transfert à monomère est de 2 % et le rapport massique d'agent de transfert à monomère est compris entre 0,5 % et 5 %.

Les suspensions aqueuses de charges minérales selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent lesdits polymères et plus particulièrement en ce qu'elles contiennent de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit polymère par rapport au poids sec total des charges minérales.

5

Ces suspensions aqueuses de charges minérales se caractérisent également en ce que la charge minérale est choisie parmi le carbonate de calcium naturel tel que notamment la calcite, la craie ou encore le marbre, le carbonate de calcium synthétique encore appelé carbonate de calcium précipité, les dolomies, l'hydroxyde de magnésium, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, ou encore l'hydroxyde d'aluminium ou toute autre charge minérale habituellement mise en œuvre dans les domaines tels que notamment le domaine papetier en particulier dans le couchage du papier et la charge de masse du papier, pétrolier, de la peinture, du traitement des eaux, de la détergence, de la céramique, des ciments ou des liants hydrauliques, des travaux publics, des encres et des vernis, de l'encollage des textiles ou encore du finissage du cuir.

10

Les papiers fabriqués et/ou couchés selon l'invention se caractérisent en ce qu'ils contiennent les dites suspensions aqueuses de charges minérales selon l'invention.

20 Les formulations de peinture selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent lesdites suspensions aqueuses de charges minérales selon l'invention.

Les boues de forage selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent lesdites suspensions aqueuses de charges minérales selon l'invention.

25

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture des exemples non limitatifs qui vont suivre.

30

Le taux de conversion de l'acide acrylique en poly(acide acrylique) est mesuré par deux méthodes distinctes et concordantes. Dans la première méthode, dite gravimétrique, on calcule la masse de matière sèche par masse de solution. Pour cela, on ajoute à une coupelle tarée, une quantité de solution. L'ensemble est évaporé sous vide de 1 mm de Hg (Mercure) à température ambiante puis dans un four à 140°C sous vide partiel à 17,4 mbars, pendant 5 heures. Le taux de matière sèche (MS) est obtenu par le rapport de la masse de solide restant dans la coupelle après traitement thermique par la masse de l'ensemble initialement introduite. La conversion en acide acrylique est donnée par le rapport des valeurs suivantes :

35

$$\text{Conversion} = \frac{\text{MS}_{\text{expérimentale}} - \text{MS}(t = 0)}{\text{MS}(t = \text{infini}) - \text{MS}(t = 0)}$$

- 5 Les valeurs $\text{MS}(t=0)$ et $\text{MS}(t=\text{infini})$ sont respectivement obtenues par le calcul des taux de matière sèche lorsque l'acide acrylique n'a pas encore polymérisé ($\text{MS}(t=0)$) et lorsque l'acide acrylique a complètement polymérisé ($\text{MS}(t=\text{infini})$).

- 10 Dans la seconde méthode, la quantité d'acide acrylique résiduelle est obtenue par chromatographie liquide à haute pression (CHLP). Dans cette méthode, les composants constitutifs du mélange sont séparés sur une phase stationnaire, et détectés par un détecteur UV. Après étalonnage du détecteur, on peut à partir de l'aire du pic correspondant au composé acrylique obtenir la quantité d'acide acrylique résiduel. Cette méthode fait partie de l'état de l'art, et est décrite dans de nombreux ouvrages de
- 15 référence, comme, par exemple, dans le manuel «Chimie Organique Expérimentale», par M. Chavanne, A. Julien, G. J. Beaudoin, E. Flamand, deuxième Edition, Editions Modulo, chapitre 18, pages 271-325.

- 20 Dans les exemples donnés ci-dessous les conditions expérimentales de CES sont les suivantes : 1 ml de la solution de polymérisation est mise sur une coupelle, qui est ensuite évaporée à température ambiante sous vide de pompe à palettes. Le soluté est repris par 1 ml de l'éluant de la CES, et l'ensemble est ensuite injecté dans l'appareil de CES. L'éluant de la CES est une solution de NaHCO_3 : 0.05 mol/l, NaNO_3 : 0.1 mol/l, triéthylamine 0.02 mol/l, NaN_3 0.03 % massique. La chaîne de CES contient une pompe
- 25 isocratique (Waters 515) dont le débit est réglé à 0.5 ml/min, un four contenant une précolonne de type «Guard Column Ultrahydrogel Waters™», une colonne linéaire de 7.8mm de diamètre interne et 30cm de longueur de type «Ultrahydrogel Waters™» et un détecteur réfractométrique de type RI Waters™ 410. Le four est porté à la température de 60°C et le réfractomètre à 50°C. Le logiciel de détection et de traitement
- 30 du chromatogramme est le logiciel SECential, fourni par «L.M.O.P.S. CNRS, Chemin du Canal, Vernaison, 69277». La CES est étalonnée par une série de 5 étalons de poly(acrylate) de sodium fourni par Polymer Standards Service.

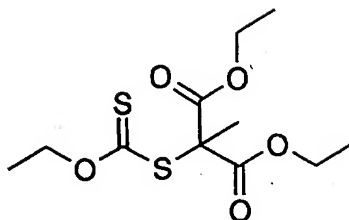
EXEMPLE 1 :

35

Cet exemple concerne la préparation de différents composés pouvant être utilisés comme agents de transfert.

Essai n°1 :

Cet essai concerne la préparation du composé A



Composé A

5

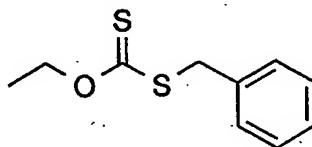
8.8 g d'*O*-éthylldithiocarbonate de potassium sont dissous dans 55 ml d'eau. Ensuite, 0.50 g d'Aliquat 336 et 13.9 g de 2-bromo-2-méthylmalonate de diéthyle sont ajoutés à la solution aqueuse. On agite l'ensemble vigoureusement avec un barreau magnétique à 15°C, jusqu'à ce que la phase aqueuse devienne incolore. 2.3 g d'*O*-éthylldithiocarbonate de potassium sont alors à nouveau ajoutés au mélange. On laisse agiter 20 minutes. Le produit est séparé de la phase aqueuse par extraction avec deux fois 60 ml de diéthyléther. La phase organique est ensuite lavée avec trois fois 10 ml d'eau. La phase organique est ensuite séchée avec du sulfate de magnésium pendant une heure. La solution est filtrée sur une colonne de silice de 5 cm de diamètre et 3 cm de hauteur. La phase organique collectée est ensuite évaporée sur évaporateur rotatif. On récupère 14.6 g d'une huile jaune foncé (rendement de A : 90 %).

10

15

Essai n° 2 :

20 Cet essai concerne la préparation du composé B



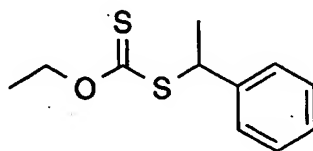
Composé B

25

0.80 g d'*O*-éthylldithiocarbonate de potassium sont dissous dans 10ml d'éthanol à 50°C. Ensuite, 0.85 g de bromure de benzyle sont ajoutés goutte à goutte à la solution à cette température durant 5 minutes. On agite l'ensemble avec un barreau magnétique à 50°C durant 5 heures. Le mélange est ensuite dilué avec de l'eau (30 ml) et extrait avec trois fois 25 ml de diéthyléther. La phase organique est ensuite séchée avec du sulfate de magnésium, puis filtrée et enfin évaporée sur évaporateur rotatif. On récupère 0.90 g de B sous la forme d'une huile jaune (rendement de B : 88 %).

30

Le composé C est décrit dans le brevet WO 99/31144 (J. Chiefari, R.T.A. Mayadunne, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, PCT-Int. Appl. WO 99/31144).

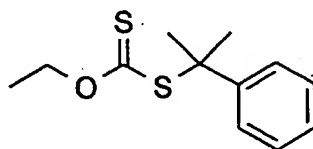


5

Composé C**Essai n° 3 :**

Cet essai concerne la préparation du composé D

10

**Composé D**

15

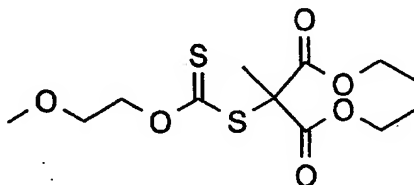
0.80 g d'O-éthylthiocarbonate de potassium sont dissous dans 5 ml d'éthanol à 50°C. Ensuite, 1.00 g de (1-bromo-1-méthyléthyl) benzène est ajouté goutte à goutte à la solution à 50°C durant 10 minutes. On agite l'ensemble avec un barreau magnétique à 50°C durant 3 heures. Le mélange est ensuite dilué avec 30 ml d'eau et extrait avec trois fois 25 ml de diéthyléther. La phase organique est ensuite séchée avec du sulfate de magnésium, puis filtrée et enfin évaporée sur évaporateur rotatif. On récupère 0.41 g de D sous la forme d'une huile jaune (rendement de D : 34 %).

20

Essai n° 4 :

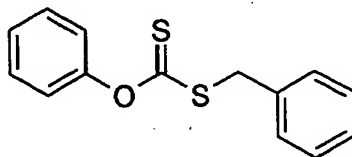
25

Cet essai concerne la préparation du composé E

**Composé E**

6.60 g de KOH (en poudre) sont dissous dans 15.2 g de 2-méthoxyéthanol. Après refroidissement de la solution à 10°C, 7.61 g de disulfure de carbone sont additionnés goutte à goutte durant 5 minutes. Le mélange est laissé une nuit sans agitation à température ambiante puis mis en suspension dans de l'éther. Le précipité est filtré, lavé avec de l'éther et séché. 18.3 g d'O-(2-méthoxyéthyl)dithiocarbonate de potassium sont récupérés (rendement : 96 %). 0.95 g de ce produit sont dissous dans 5 ml d'eau et neutralisés à l'aide d'une solution d'HCl (1:100). Ensuite, 50 mg d'Aliquat 336 et 1.27 g de 2-bromo-2-méthyl malonate de diéthyle sont ajoutés. Le mélange est alors agité vigoureusement à température ambiante jusqu'à ce que la phase aqueuse devienne incolore. Après quoi, 0.48 g d'O-(2-méthoxyéthyl)dithiocarbonate de potassium dissous dans 2.5 ml d'eau sont neutralisés et sont de nouveau ajoutés et le mélange est mis sous agitation durant une heure. Enfin, le produit est extrait avec de l'éther (1× 60ml, 1×30 ml). La phase organique extraite est lavée avec de l'eau (3×10 ml). Après séchage avec du sulfate de magnésium, la solution est filtrée sur une colonne de silice de 5 cm de diamètre et 1.5 cm de hauteur avec comme éluant de l'éther. L'évaporation conduit à 1.49 g d'une huile jaune (rendement de E : 92 %).

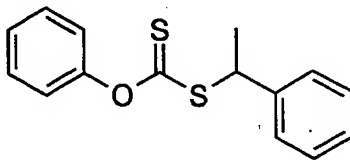
Le composé F a été synthétisé suivant la description du brevet WO 99/31144 (J.Chiefari, R.T.A. Mayadunne, E. Rizzardo, S.H. Thang, PCT Appl. WO 99/31144).



Composé F

Essai n° 5 :

Cet essai concerne la préparation du composé G



Composé G

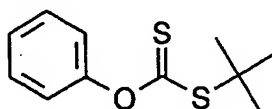
Un mélange de 0.40 g de NaOH et 0.86 g de 1-phényl éthanethiol dans 10 ml d'eau est agité pendant 15 minutes à température ambiante au moyen d'un barreau magnétique. 0.86 g de phénylchlorothionoformate sont ensuite ajoutés. On observe la formation d'une huile jaune, et après deux heures, on rajoute 30 ml de diéthyléther et 25 ml d'eau.

5 La phase organique est séparée de la phase aqueuse. La phase aqueuse est ensuite traitée trois fois avec 10 ml de diéthyléther, et les phases organiques sont combinées. Celles ci sont ensuite lavées deux fois avec 10 ml d'eau. La phase organique est ensuite séchée avec du sulfate de magnésium pendant 1 heure. La solution est filtrée et évaporée sur évaporateur rotatif, pour donner 1.34 g d'une huile jaune (rendement de G : 85 %).

10

Essai n° 6 :

Cet essai concerne la préparation du composé H



15

Composé H

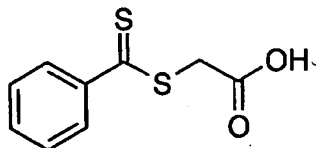
0.56 g de 2-méthyl-2-propanethiolate de sodium et 0.20 g de NaOH sont dissous dans 10 ml d'eau. Après 15 minutes à température ambiante, on ajoute 0.86 g phénylchlorothionoformate. Le mélange est agité durant 2 heures à température ambiante. Ensuite, le mélange est dilué avec de l'eau (25 ml) et extrait avec de l'éther (3x20 ml). La phase organique extraite est lavée avec de l'eau (2x10 ml). Après séchage avec du sulfate de magnésium, la solution est filtrée et évaporée sur évaporateur rotatif.

20 Le produit est purifié sur une colonne de silice avec comme éluants de l'éther de pétrole et ensuite d'un mélange d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle (98:2). 0.33 g de composé H sous la forme d'une huile jaune sont récupérés (rendement de H : 29 %).

25

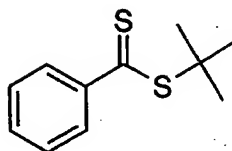
Le composé I est commercialisé par Sigma-Aldrich (L'Isle d'Abeau Chesnes-BP 701, 38297 Saint Quentin Fallavier, France), sous la référence 15,788-0.

30



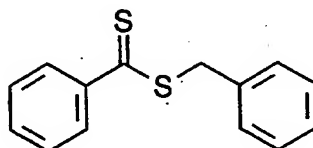
Composé I

Le composé J a été décrit par G. Drosten, P. Mischke, J. Voss, *Chem. Ber.*, **120**, 1757-1762, (1987)



Composé J

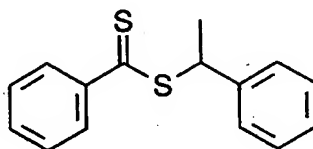
La synthèse du composé K est décrite dans la littérature N. H. Leon, R. S. Asquith, *Tetrahedron*, **26**, 1719-1725, (1970).



Composé K

Essai n° 7 :

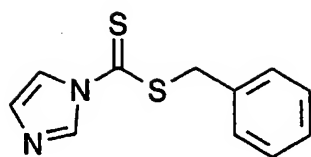
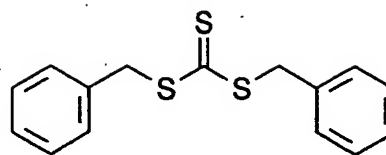
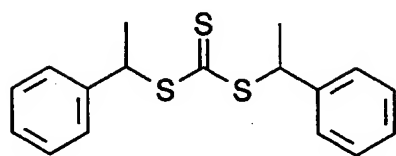
Cet essai concerne la préparation du composé L



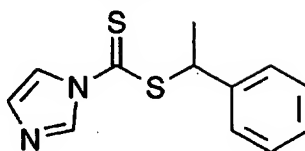
Composé L

1.06 g d'acide *S*-(thiobenzoyl)thioglycolique (composé I) et 0.40 g de NaOH sont dissous dans 40 ml d'eau à température ambiante. Puis, 0.76 g de 1-phényl éthanethiol sont ajoutés. Après agitation à température ambiante durant 2 heures, le produit est extrait à l'aide d'éther (1×60 ml, 1×30 ml). La phase organique extraite est lavée avec une solution aqueuse de NaOH (0.1N, 3×30 ml) et de l'eau (3×30 ml). Le séchage sur du sulfate de magnésium, la filtration et l'évaporation conduisent à 1.07 g d'un liquide rouge sombre (rendement de L : 83 %).

M, N et P ont été synthétisés suivant la description du brevet WO99/31144 (J.Chiefari, R.T.A. Mayadunne, E. Rizzardo, S.H. Thang, WO99/31144).

**Composé M****Composé N****Composé P****Essai n° 8 :**

- 5 Cet essai concerne la préparation du composé O

**Composé O**

- 10 0.69 g de 1-phényléthanethiol sont additionnés à une solution de 0.89 g thiocarbonyl diimidazole dans 10ml de dichlorométhane à température ambiante durant 20 minutes. La solution est laissée pendant 16 heures sous agitation à la même température. Ensuite, le solvant est éliminé sous vide. Le mélange est filtré sur une colonne de silice avec comme éluant un mélange de l'éther de pétrole et de l'acétate d'éthyle (7:3). 0.63 g de
- 15 **O** sous la forme d'une huile jaune (rendement de **O** : 54 %) et 0.38 g de **P** sous la forme d'une huile jaune sont obtenus.

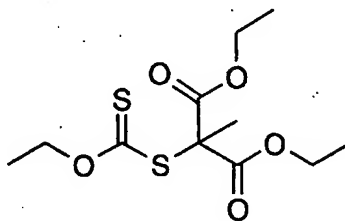
EXEMPLE 2 :

- 20 Cet exemple concerne le procédé de polymérisation mettant en œuvre les agents de transfert de l'exemple 1.

Essai n° 9 :

Cet essai illustre les quatre critères du procédé selon l'invention de polymérisation de l'acide acrylique en présence du composé A dans l'éthanol.

5



A

- 10 Dans un récipient en verre de 100 ml, 408 mg de composé A sont dissous dans 5.0 g d'acide acrylique préalablement distillé. 15 g d'éthanol absolu sont ajoutés à cette solution. Pendant une heure, la solution est dégazée par bullage d'argon. 39 mg de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique sont ajoutés à la solution. Le pourcentage massique d'acide acrylique dans la solution est de 25 %. L'ensemble est ensuite chauffé
- 15 à l'abri de la lumière, par immersion dans un bain d'huile dont la température est fixée à 90°C. On arrête ensuite la polymérisation au bout de 2 heures en rajoutant environ 50mg d'inhibiteur de polymérisation radicalaire (2,6-di-*tert.*-butyl-4-méthylphénol : BHT) et en laissant le milieu réactionnel se refroidir à température ambiante. Le polymère est formé en absence de gel. Le taux de conversion mesuré par les deux
- 20 méthodes est alors supérieur à 99 %. Immédiatement après, une portion de soude de molarité 10 mol/l est alors ajoutée au milieu, jusqu'à ce que le pH devienne supérieur à 10. Le mélange est alors agité pendant deux heures à température ambiante. La masse molaire moyenne en nombre du polymère est de 2930 g/mol, et l'indice de polymolécularité expérimental est de 1.8.

25

Cette polymérisation obéit aux quatre critères a), b), c) et d) du procédé selon l'invention.

Essai n° 10 :

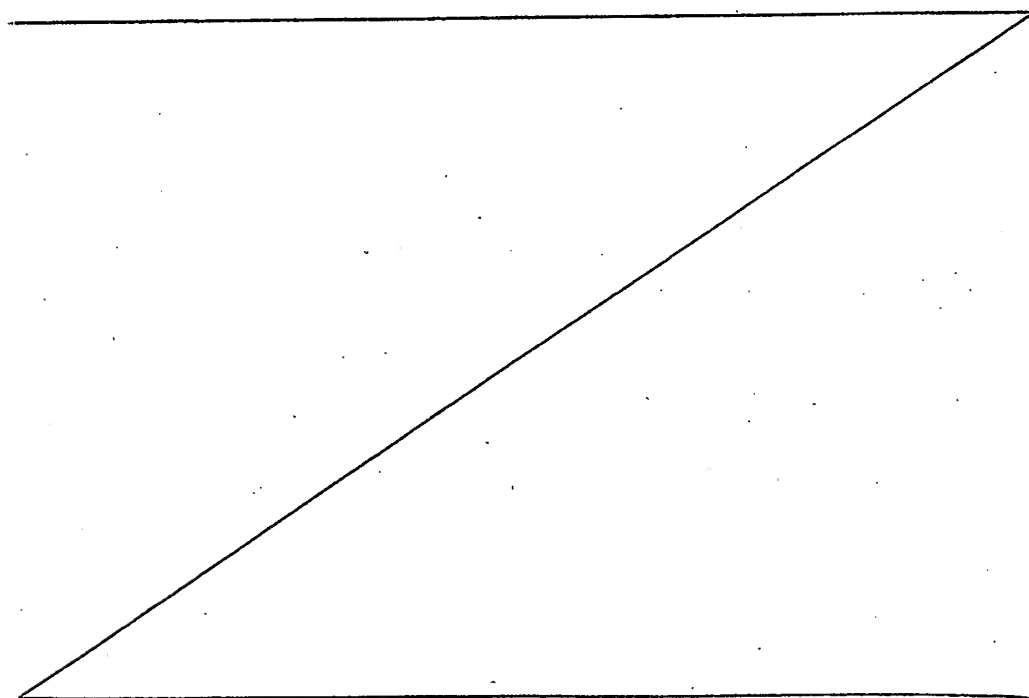
- 30 Cet essai illustre le cinquième critère du procédé de polymérisation de l'acide acrylique en présence du composé A selon l'invention.

Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 9. L'expérience est reproduite deux fois (A, B) (Tableau 2). Cet exemple montre que la

masse molaire évolue proportionnellement avec la conversion (Figure 4) et illustre le critère e) du procédé selon l'invention.

Expérience	Conversion [%]	\overline{M}_n [g/mol]	IP _{exp}
B	26	1220	1.9
B	87	1850	2.0
A	91	2330	1.8
B	93	2870	1.8
A	96	2450	1.8
A	98	2840	1.7
A	99	2810	1.8
A	100	2930	1.8
B	100	2885	1.8

5 TABLEAU 2 : Evolutions de la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n et de l'indice de polymolécularité expérimental au cours de la polymérisation réalisée selon l'essai n° 10.



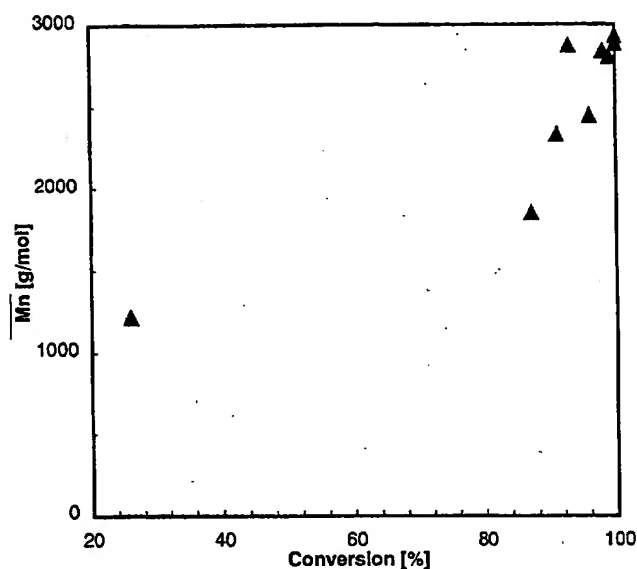


Figure 4: Evolution de la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n avec la conversion en poly(acide acrylique).

5

Essai n° 11 :

Cet essai illustre l'invention et est relatif à la polymérisation de l'acide acrylique en présence du composé A avec multiplication par trente des quantités massiques.

10

Dans un réacteur en verre de 1 litre, 12.2 g de A sont dissous dans 150 g d'acide acrylique (rapport molaire AA:CTA = 50:1). 450 g d'éthanol absolu sont ajoutés à la solution, et après dégazage, 1.17 g de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique. L'agitation est réalisée à l'aide d'une ancre en verre à 210 rpm. Après une heure de polymérisation à reflux, on arrête la polymérisation en rajoutant BHT. On laisse le milieu réactionnel se refroidir à température ambiante. Immédiatement après, une portion de soude équimolaire par rapport à l'acide acrylique initialement introduit dissoute dans une quantité minimale d'eau est alors ajoutée au milieu. Le mélange est alors agité pendant deux heures et l'alcool distillé de manière à obtenir une solution aqueuse de polyacrylate.

20

Une comparaison des conversions (déterminées par gravimétrie), des masses molaires moyenne en nombre et des indices de polymolécularité expérimental obtenues au bout d'une heure selon le procédé de l'essai n° 9 (expérience A) et selon le procédé de l'essai n° 11 (expériences B et C) est présentée dans le tableau suivant.

25

Expérience (après 1 heure)	Conversion [%]	\overline{M}_n [g/mol]	IP _{exp}
A	98	2840	1,7
B	95	2780	1,8
C	92	2510	1,8

TABLEAU 3 : Evolutions de la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n et de l'indice de polymolécularité expérimental au cours de la polymérisation réalisée selon l'essai n° 9 (A) et l'essai n° 11 (B et C).

5

La polymérisation n'est pas affectée par une multiplication des quantités massiques en réactifs.

10

Essai n° 12 :

Cet essai illustre l'invention et est relatif à la polymérisation de l'acide acrylique en présence du composé A dans l'isopropanol.

15

Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 9. Dans 5.0 g d'acide acrylique sont dissous 408 mg de A. 15 g d'isopropanol sont ajoutés à la solution, et après dégazage, 39 mg de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique. Après deux heures de polymérisation, la conversion est supérieure à 99 %, et la masse molaire moyenne en nombre du polymère est de 1680 g/mol, avec un indice de polymolécularité expérimental de 1.9.

20

Cette polymérisation obéit aux quatre critères a), b), c) et d) du procédé selon l'invention.

25

Essai n° 13 :

Cet exemple illustre l'invention et est relatif à la polymérisation de l'acide acrylique en présence du composé A dans le méthanol.

30

Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 9. Dans 5.0 g d'acide acrylique sont dissous 408 mg de A. 15 g de méthanol sont ajoutés à la solution,

et après dégazage, 39 mg de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique. Après deux heures de polymérisation à 70°C, la conversion est supérieure à 95 %, et la masse molaire moyenne en nombre du polymère est de 1880 g/mol, avec un indice de polymolécularité expérimental de 1.9.

5

Cette polymérisation obéit aux quatre critères a), b), c) et d) du procédé selon l'invention..

Essai n° 14 :

10

Cet exemple illustre l'invention et est relatif à la polymérisation de l'acide acrylique en présence du composé A dans l'eau.

15

Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 9. L'inhibiteur de polymérisation radicalaire est dans ce cas du Cupferron et le pourcentage massique d'acide acrylique dans la solution est de 44 %. Dans 5.0 g d'acide acrylique sont dissous 408 mg de A. 5.8 g d'eau sont ajoutés à la solution, et après dégazage, 39 mg de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique. Après dix minutes de polymérisation à 90°C, la conversion est supérieure à 99 %, et la masse molaire moyenne en nombre du polymère au bout de deux heures est de 3530 g/mol, avec un indice de polymolécularité expérimental de 1.9.

20

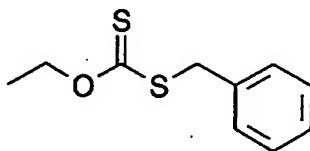
Cette polymérisation obéit aux quatre critères a), b), c) et d) du procédé selon l'invention.

25

Essai n° 15 :

Cet exemple illustre un domaine hors de l'invention et est relatif à la polymérisation de l'acide acrylique en présence du composé B dans l'éthanol.

30



B

35

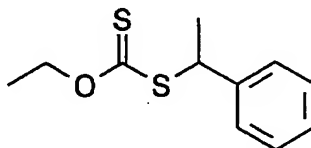
Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 9. Dans 5.0 g d'acide acrylique sont dissous 220 mg de B. 15 g d'éthanol absolu sont ajoutés à la solution, et après dégazage, 39 mg de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique. Après deux

heures de polymérisation, la conversion est supérieur à 99 %, et la masse molaire moyenne en nombre du polymère est de 5010 g/mol, avec un indice de polymolécularité expérimental de 3.4.

- 5 Cette polymérisation n'obéit pas au critère a) du procédé selon l'invention.

Essai n° 16 :

- 10 Cet exemple illustre l'invention et est relatif à la polymérisation de l'acide acrylique en présence du composé C dans l'éthanol.



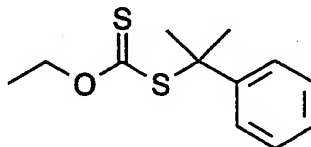
C

- 15 Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 9. Dans 5.0 g d'acide acrylique sont dissous 314 mg de C. 15 g d'éthanol absolu sont ajoutés à la solution, et après dégazage, 39 mg de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique. Après deux heures de polymérisation, la conversion est de l'ordre de 95 %, et la masse molaire moyenne en nombre du polymère est de 2740 g/mol, avec un indice de polymolécularité expérimental de 1.7.
- 20

Cette polymérisation obéit aux quatre critères a), b), c) et d) du procédé selon l'invention.

- 25 Essai n° 17 :

Cet exemple illustre un domaine hors de l'invention et est relatif à la polymérisation de l'acide acrylique en présence du composé D dans l'éthanol.



D

- Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 9. Dans 4.34 g d'acide acrylique sont dissous 290 mg de D. 13 g d'éthanol absolu sont ajoutés à la solution, et après dégazage, 34 mg de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique. Après deux heures de polymérisation, la conversion est inférieure à 30 %, et la masse molaire moyenne en nombre du polymère est de 1840 g/mol, avec un indice de polymolécularité expérimental de 1.9.

Cette polymérisation n'obéit pas au critère b) du procédé selon l'invention.

10 Essai n° 18 :

Cet exemple illustre le cinquième critère du procédé de polymérisation de l'acide acrylique en présence de D selon l'invention.

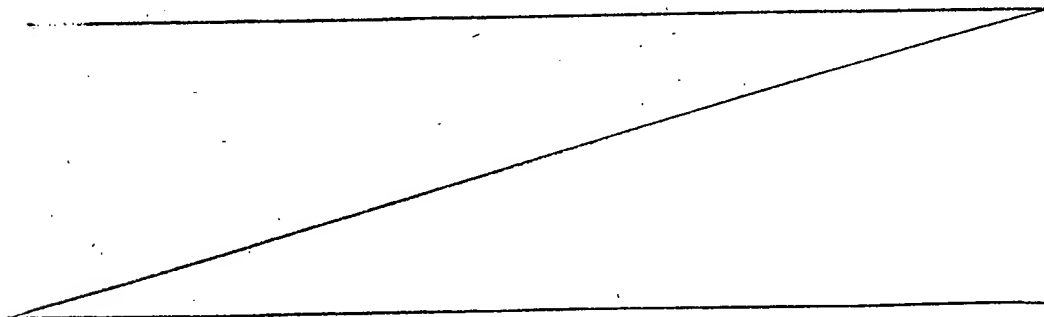
- 15 Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 9. Cet exemple montre que la masse molaire évolue linéairement avec la conversion (Figure 5).

Conversion [%]	\overline{M}_n [g/mol]	IP _{exp}
11	975	2.0
22	1280	2.1
29	1840	1.9

20

TABLEAU 3 : Evolutions de la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n et de l'indice de polymolécularité expérimental au cours de la polymérisation réalisée selon l'essai n°17.

25



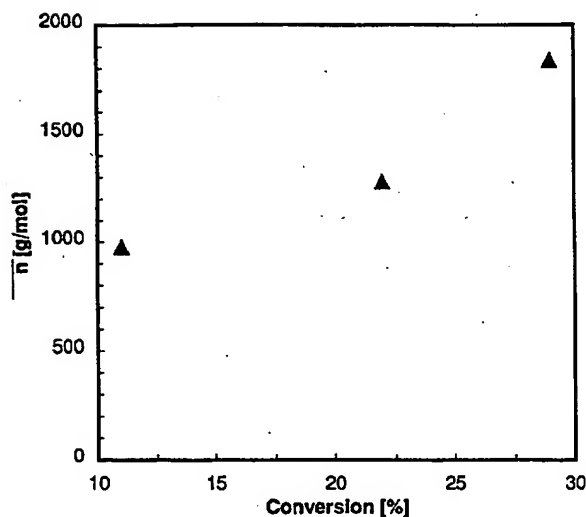
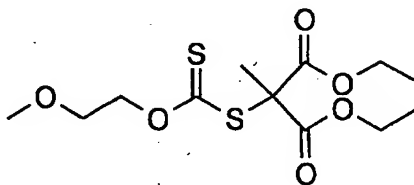


Figure 5 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n avec la conversion en poly(acide acrylique).

5 Essai n° 19 :

Cet exemple illustre l'invention et est relatif à la polymérisation de l'acide acrylique en présence du composé E dans l'eau.



E

10

15

Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 9. L'inhibiteur de polymérisation radicalaire est dans ce cas du Cupferron et le pourcentage massique d'acide acrylique dans la solution est de 40 %. Dans 5.0 g d'acide acrylique sont dissous 450 mg de E. 7.0 g d'eau sont ajoutés à la solution, et après dégazage, 39 mg de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique. Après dix minutes de polymérisation, la conversion est supérieure à 99 %, et la masse molaire moyenne en nombre du polymère au bout de deux heures est de 3440 g/mol, avec un indice de polymolécularité expérimental de 1.8.

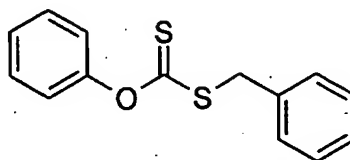
20

Cette polymérisation obéit aux quatre critères a), b), c) et d) du procédé selon l'invention.

Essai n° 20 :

Cet exemple illustre l'invention et est relatif à la polymérisation de l'acide acrylique en présence du composé F dans l'éthanol.

5



F

10

Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 9. Dans 5.0 g d'acide acrylique sont dissous 362 mg de F. 15 g d'éthanol absolu sont ajoutés à la solution, et après dégazage, 39 mg de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique. Après deux heures de polymérisation, la conversion est supérieure à 90 %, et la masse molaire moyenne en nombre du polymère est de 2400 g/mol, avec un indice de polymolécularité expérimental de 1.8.

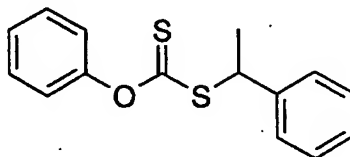
15

Cette polymérisation obéit aux quatre critères a), b), c) et d) du procédé selon l'invention.

Essai n° 21 :

20

Cet exemple illustre l'invention et est relatif à la polymérisation de l'acide acrylique en présence du composé G dans l'éthanol.



G

25

30

Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 9. Dans 5.0 g d'acide acrylique sont dissous 381 mg de G. 15 g d'éthanol absolu sont ajoutés à la solution, et après dégazage, 39 mg de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique. Après une heure et trente minutes de polymérisation, la conversion est supérieure à 99 %, et la

masse molaire moyenne en nombre du polymère est de 4700 g/mol, avec un indice de polymolécularité expérimental de 1.4.

5 Cette polymérisation obéit aux quatre critères a), b), c) et d) du procédé selon l'invention.

Essai n° 22 :

10 Cet exemple illustre le cinquième critère du procédé de polymérisation de l'acide acrylique en présence du composé G selon l'invention.

15 Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 21. L'expérience est reproduite trois fois (A, B, C) (Tableau 4). Cet exemple montre que la masse molaire croît de manière monotone avec la conversion (Figures 6 et 7) et illustre donc le cinquième critère du procédé selon l'invention.

Expérience	Référence CES	Conversion [%]	\overline{M}_n [g/mol]	IP _{exp}
B	1	24	1750	1.4
C	2	39	2400	1.4
A	-	65	3500	1.4
C	3	66	3800	1.3
B	-	72	3500	1.3
C	4	79	4100	1.3
A	-	88	4100	1.4
B	5	100	4700	1.4

TABLEAU 4 : Evolutions de la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n et de l'indice de polymolécularité expérimental au cours de la polymérisation réalisée selon l'essai n° 21.

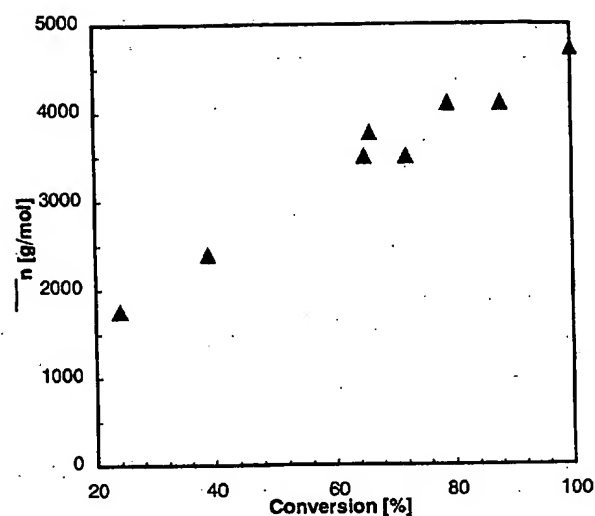
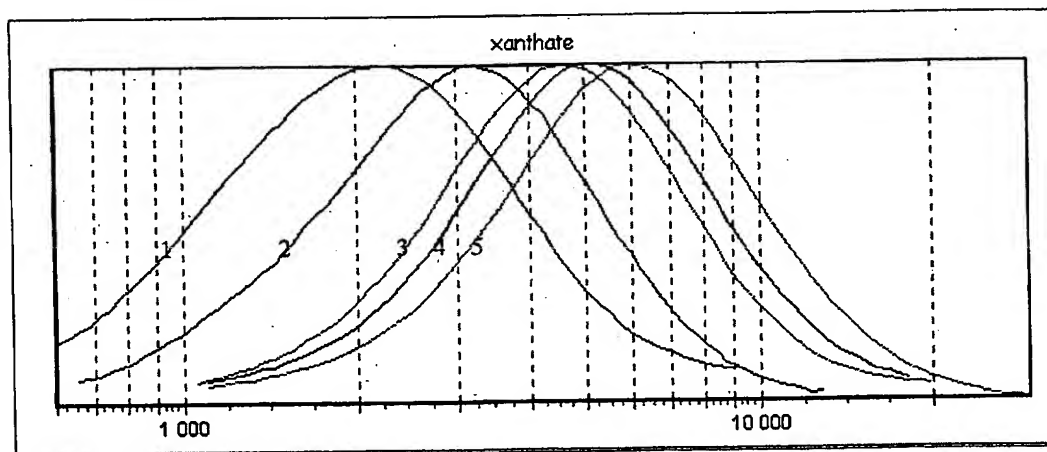


Figure 6 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n avec la conversion en poly(acide acrylique).

5



10

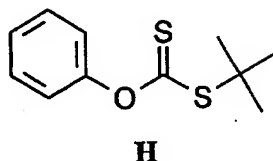
Figure 7 : Evolution des chromatogrammes CES avec la conversion en poly(acide acrylique). Les chiffres sur chaque chromatogramme font référence au tableau 4.

15

Essai n° 23 :

Cet exemple illustre un domaine hors de l'invention et est relatif à la polymérisation de

l'acide acrylique en présence de H dans l'éthanol.



5

Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 9. Dans 4.17 g d'acide acrylique sont dissous 258 mg de H. 12.3 g d'éthanol absolu sont ajoutés à la solution, et après dégazage, 32 mg de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique. Après deux heures de polymérisation, la conversion est supérieure à 99 %, et la masse molaire

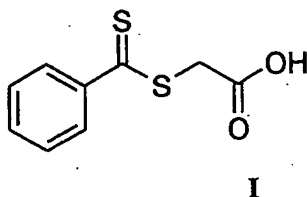
10 moyenne en nombre du polymère est de 3640 g/mol, avec un indice de polymolécularité expérimental de 2.35.

Cette polymérisation n'obéit pas au critère a) du procédé selon l'invention.

15

Essai n° 24 :

Cet exemple illustre un domaine hors de l'invention et est relatif à la polymérisation de l'acide acrylique en présence de I dans l'éthanol.



20

Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 9. Dans 5.0 g d'acide acrylique sont dissous 294 mg de I. 15 g d'éthanol absolu sont ajoutés à la solution, et après dégazage, 39 mg de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique. Après deux

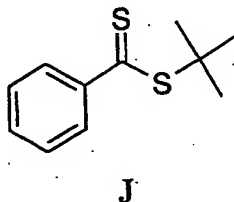
25 heures de polymérisation, la conversion est inférieure à 10 %. La masse molaire moyenne en nombre est de 2700 g/mol et l'indice de polymolécularité expérimental est de 2.1.

30

Cette polymérisation n'obéit pas aux critères a) et b) du procédé selon l'invention.

Essai n° 25 :

Cet exemple illustre un domaine hors de l'invention et est relatif à la polymérisation de l'acide acrylique en présence de J dans l'éthanol.



5

Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 9. Dans 5.0 g d'acide acrylique sont dissous 292 mg de J. 15g d'éthanol absolu sont ajoutés à la solution, et après dégazage, 39 mg de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique. Après deux heures de polymérisation, la conversion est inférieure à 20 %, et la masse molaire moyenne en nombre du polymère est de 930 g/mol, avec un indice de polymolécularité expérimental de 1.3.

10

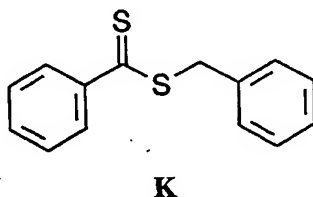
Cette polymérisation n'obéit pas au critère b) du procédé selon l'invention.

15

Essai n° 26 :

Cet exemple illustre un domaine hors de l'invention et est relatif à la polymérisation de l'acide acrylique en présence du composé K dans l'éthanol.

20



25

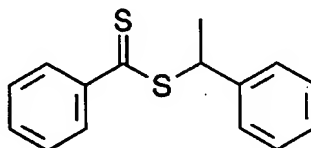
Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 9. Dans 5.0 g d'acide acrylique sont dissous 339 mg de K. 15 g d'éthanol absolu sont ajoutés à la solution, et après dégazage, 39 mg de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique. Après deux heures de polymérisation, la conversion est inférieure à 15 %, et la masse molaire moyenne en nombre du polymère est de 980 g/mol, avec un indice de polymolécularité expérimental de 1.4.

30

Cette polymérisation n'obéit pas au critère b) du procédé selon l'invention.

Essai n° 27 :

Cet exemple illustre un domaine hors de l'invention et est relatif à la polymérisation de l'acide acrylique en présence du composé L dans l'éthanol.

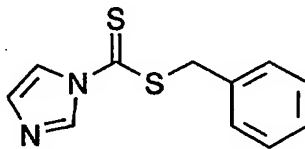
**L**

Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 9. Dans 5.0 g d'acide acrylique sont dissous 359 mg de L. 15 g d'éthanol absolu sont ajoutés à la solution, et après dégazage, 39 mg de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique. Après deux heures de polymérisation, la conversion est de 30 %, et la masse molaire moyenne en nombre du polymère est de 980 g/mol, avec un indice de polymolécularité expérimental de 1.4.

Cette polymérisation n'obéit pas au critère b) du procédé selon l'invention.

Essai n° 28 :

Cet exemple illustre un domaine hors de l'invention et est relatif à la polymérisation de l'acide acrylique en présence du composé M dans l'éthanol.

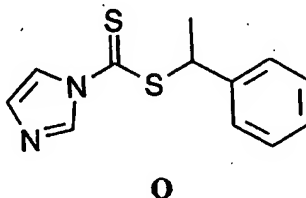
**M**

Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 9. Dans 5.0 g d'acide acrylique sont dissous 325 mg de M. 15 g d'éthanol absolu sont ajoutés à la solution, et après dégazage, 39 mg de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique. Après deux heures de polymérisation à reflux, la conversion est supérieure à 99 %, et la masse molaire moyenne en nombre du polymère est de 3900 g/mol, avec un indice de polymolécularité expérimental de 3.3. Il est supposé que ce composé se dégrade durant la polymérisation.

Cette polymérisation n'obéit pas au critère a) du procédé selon l'invention.

Essai n° 29 :

Cet exemple illustre un domaine hors de l'invention et est relatif à la polymérisation de l'acide acrylique en présence du composé O dans l'éthanol.

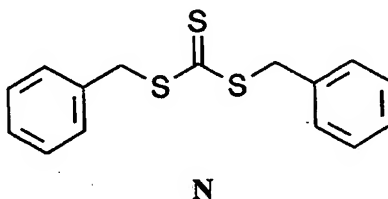


Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 9. Dans 5.0 g d'acide acrylique sont dissous 345 mg de O. 15g d'éthanol absolu sont ajoutés à la solution, et après dégazage, 39mg de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique. Après deux heures de polymérisation à reflux, la conversion est de 93 %, et la masse molaire moyenne en nombre du polymère est de 3800 g/mol, avec un indice de polymolécularité expérimental de 3.0. Il est supposé que ce composé se dégrade également durant la polymérisation.

Cette polymérisation n'obéit pas au critère a) du procédé selon l'invention.

Essai n° 30 :

Cet exemple illustre l'invention et est relatif à la polymérisation de l'acide acrylique en présence du composé N dans l'éthanol.



Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 9. Dans un récipient (1), 262 mg de N sont dissous dans 3.3 g d'acide acrylique (rapport molaire AA:CTA = 50:1). 9.8 g d'éthanol absolu sont ajoutés à la solution, et après dégazage, 25 mg de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique. Après deux heures de polymérisation, la conversion est supérieure à 99 %, et la masse molaire moyenne en nombre du polymère est de 1800 g/mol, avec un indice de polymolécularité expérimental de 1.4.

Dans un récipient (2), 202 mg de N sont dissous dans 5.0 g d'acide acrylique (rapport molaire AA:CTA = 100:1). 15 g d'éthanol absolu sont ajoutés à la solution, et après dégazage, 19 mg de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique. Après deux heures de polymérisation, la conversion est supérieure à 99 %, et la masse molaire moyenne en nombre du polymère est de 2250 g/mol, avec un indice de polymolécularité expérimental de 1.5.

Ces polymérisations obéissent aux quatre critères a), b), c) et d) du procédé selon l'invention.

Essai n° 31 :

Cet exemple illustre le cinquième critère du procédé de polymérisation de l'acide acrylique en présence du composé N selon l'invention.

Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 30 (récipient 1). Cet exemple montre que la masse molaire évolue proportionnellement avec la conversion (Figure 8) et illustre le critère e) du procédé selon l'invention.

Temps [min]	Conversion [%]	\overline{M}_n [g/mol]	IP _{exp}
10	7	840	1.3
20	40	1140	1.4
30	66	1445	1.4
60	91	1640	1.4
90	100	1780	1.4
120	100	1785	1.4

TABLEAU 5 : Evolutions de la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n et de l'indice de polymolécularité expérimental au cours de la polymérisation réalisée selon l'essai n° 30.

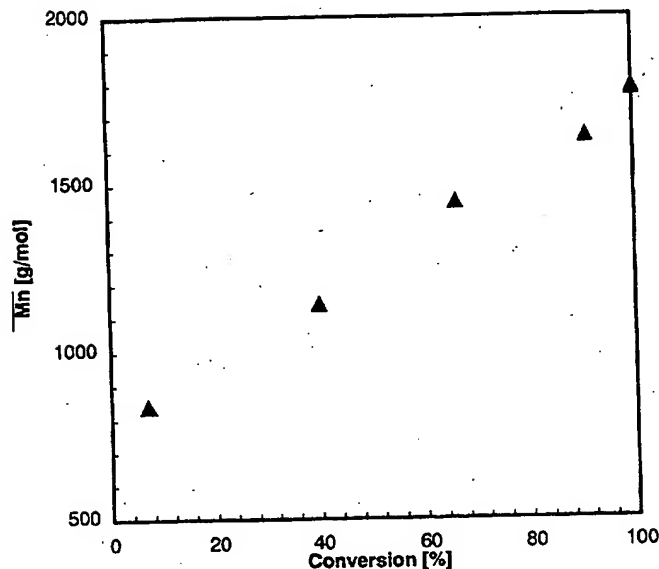


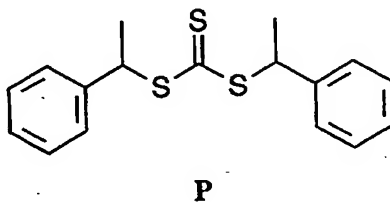
Figure 8 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n avec la conversion en poly(acide acrylique).

5

Essai n° 32 :

Cet exemple illustre l'invention et est relatif à la polymérisation de l'acide acrylique en présence du composé P dans l'éthanol.

10



15

Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 9. Dans 5.0 g d'acide acrylique sont dissous 221 mg de P (rapport molaire AA:P = 100:1). 15g d'éthanol absolu sont ajoutés à la solution, et après dégazage, 19mg de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique. Après deux heures de polymérisation, la conversion est de 96 %, et la masse molaire moyenne en nombre du polymère est de 2900 g/mol, avec un indice de polymolécularité expérimental de 1.5.

20

Cette polymérisation obéit aux quatre critères a), b), c) et d) du procédé selon l'invention.

Essai n° 33 :

Cet exemple illustre le cinquième critère du procédé de polymérisation de l'acide acrylique en présence du composé P selon l'invention.

5

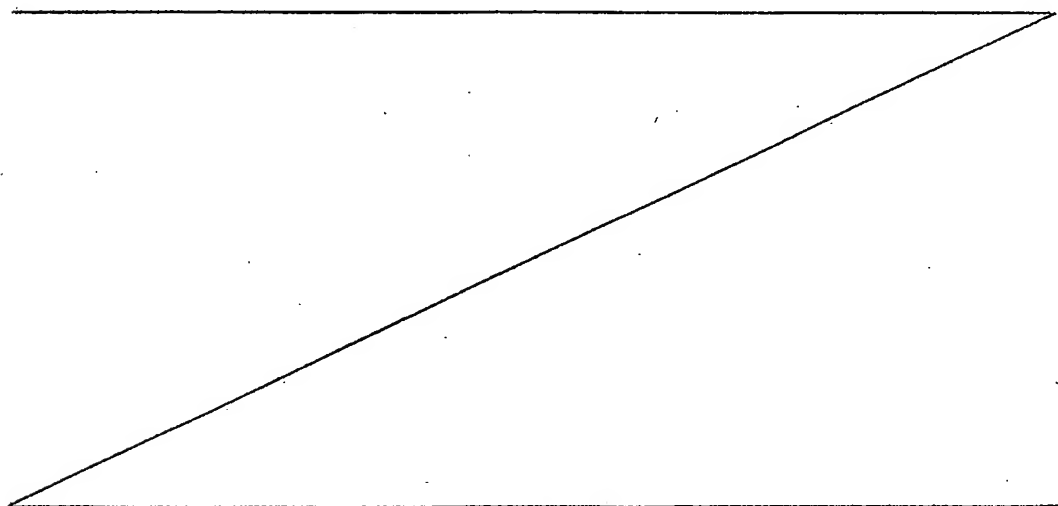
Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans l'essai n° 32. Cet exemple montre que la masse molaire évolue proportionnellement avec la conversion (Figure 9) et illustre le critère e) du procédé suivant l'invention.

10

Temps [min]	Conversion [%]	\overline{M}_n [g/mol]	$I_{p_{exp}}$
20	16	700	1.5
30	45	1300	1.4
60	90	2500	1.4
90	96	2850	1.4
120	96	2900	1.5

TABLEAU 6 : Evolutions de la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n et de l'indice de polymolécularité expérimental au cours de la polymérisation réalisée selon l'essai n° 32.

15



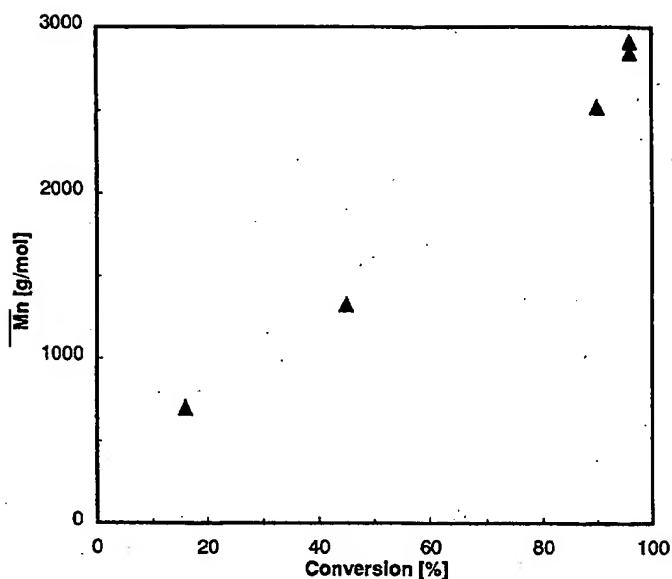


Figure 9: Evolution de la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n avec la conversion en poly(acide acrylique).

5

Essai n° 34 :

Cet exemple illustre un domaine hors de l'invention et est relatif à la polymérisation de l'acide acrylique en absence d'agent de transfert.

10

5.0 g d'acide acrylique sont ajoutés à 15 g d'éthanol absolu. Après dégazage, 39 mg de diacide 4,4'-azobis-4-cyanovalérique sont ajoutés. Après dix minutes de polymérisation, la conversion est supérieure à 99 %. Le polymère, extrêmement visqueux, forme un gel qui se dissout partiellement dans l'eau. La masse molaire

15

Cette polymérisation n'obéit pas au critère a) du procédé selon l'invention.

20

EXEMPLE 3 :

Cet exemple illustre la mise en œuvre des polymères obtenus selon l'invention comme agent d'aide au broyage de matière minérale et plus particulièrement de carbonate de calcium.

25

Essai n° 35 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre le polymère de l'essai n° 9.

Essai n° 36 :

5 Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre le polymère de l'essai n° 30.

Pour chaque essai, on a préparé une suspension aqueuse à partir de carbonate de calcium provenant du gisement d'Orgon (France), de diamètre moyen de l'ordre de 50 micromètres.

10

La suspension aqueuse a une concentration en matière sèche de 76 % en poids par rapport à la masse totale.

15

L'agent d'aide au broyage est introduit dans cette suspension selon les quantités indiquées dans le tableau ci-après, exprimées en pour cent en poids sec par rapport à la masse de carbonate de calcium sec à broyer.

20

La suspension circule dans un broyeur du type Dyno-Mill™ à cylindre fixe et impulseur tournant, dont le corps broyant est constitué par des billes de corindon de diamètre compris dans l'intervalle 0,6 millimètre à 1,0 millimètre.

Le volume total occupé par le corps broyant est de 1 150 centimètres cubes tandis que sa masse est de 2 900 g.

25

La chambre de broyage a un volume de 1 400 centimètres cubes.

La vitesse circonférentielle du broyeur est de 10 mètres par seconde.

30

La suspension de carbonate de calcium est recyclée à raison de 18 litres par heure.

La sortie du broyeur Dyno-Mill™ est munie d'un séparateur de mailles 200 microns permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.

35

La température lors de chaque essai de broyage est maintenue à 60°C environ.

A la fin du broyage (T_0), on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire. La granulométrie de cette suspension (% des particules inférieures à 1 micromètre) est mesurée à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100 de la société Micromeritics.

La viscosité Brookfield™ de la suspension est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 20°C et des vitesses de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

- 5 Après un temps de repos de 8 jours dans le flacon, la viscosité de la suspension est mesurée par introduction dans le flacon non agité du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 20°C et des vitesses de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute (viscosité AVAG = avant agitation).
- 10 Les mêmes mesures de viscosité sont également effectuées une fois le flacon agité et constituent les résultats de viscosité APAG (après agitation).

Tous ces résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 7 suivant, qui de plus indiquent la consommation en pourcentage en poids d'agent d'aide au broyage utilisé pour obtenir la granulométrie indiquée :

15

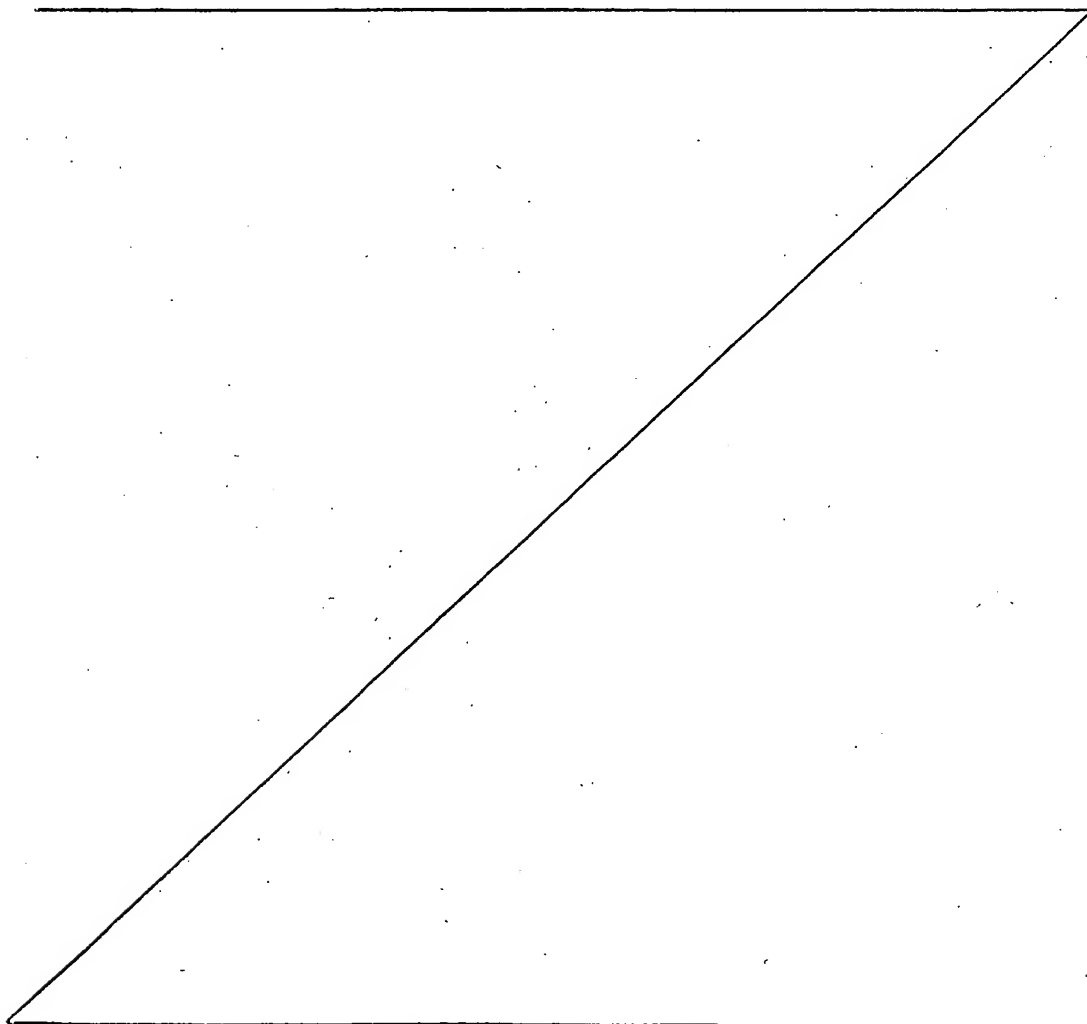


TABLEAU 7

5

10

15

20

25

30

35

ESSAIS N°	AGENT D'AIDE AU BROUAGE			GRANULOMETRIE (% particules <1 µm)	VISCOSITE BROOKFIELD DE LA SUSPENSION (à 20°C en mPa.s)		
	Polymère Essai n°	M _n	Consommation en agent en % sec/sec		T0 10 T/min – 100 T/min 1968-691	8 jours AVAG 10 T/min – 100 T/min 26000-3760	8 jours APAG 10 T/min – 100 T/min 6708-1776
35	9	2930	1,06	80			
36	30	2250	0,92	80	2585-870	29423-3858	6835-1795

AVAG : Mesure de la viscosité avant agitation de la suspension

APAG : Mesure de la viscosité après agitation de la suspension

La lecture des résultats du tableau 7 montre qu'il est possible d'utiliser les polymères selon l'invention comme agent d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse, et en particulier de carbonate de calcium naturel.

5

EXEMPLE 4 :

Cet exemple concerne la mise en évidence de l'utilisation des polymères selon l'invention comme agent dispersant du kaolin.

10

Dans ce but, on réalise des courbes de défloculation du kaolin (kaolin SPS de Imerys) à tester par introduction de quantité croissante de l'agent à tester dans la suspension aqueuse à 66 % en poids sec de kaolin.

15

Essai n° 37 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'invention de l'essai n° 30.

20

Essai n° 38 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'invention de l'essai n° 9.

25

30

Tous les résultats expérimentaux de viscosité Brookfield™ à 10 tr/min et 100 tr/min en fonction du taux de polymère utilisé, mesurés à l'aide d'un viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 20°C et des vitesses de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute avec le mobile adéquat, sont consignés dans les tableaux 8 et 9 suivants :

35

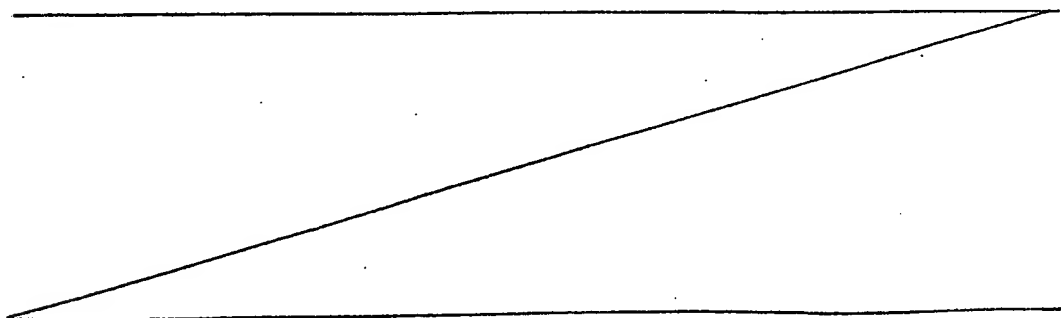


TABLEAU 8

Taux de dispersant (%)	Viscosités Brookfield (mPa.s)	
	10 tr/min	100 tr/min
0,15	2860	600
0,17	940	320
0,19	750	260
0,22	690	240
0,24	700	240
0,26	700	240
0,28	800	250
0,30	830	255
0,32	900	270
0,34	1020	290
0,36	1230	320

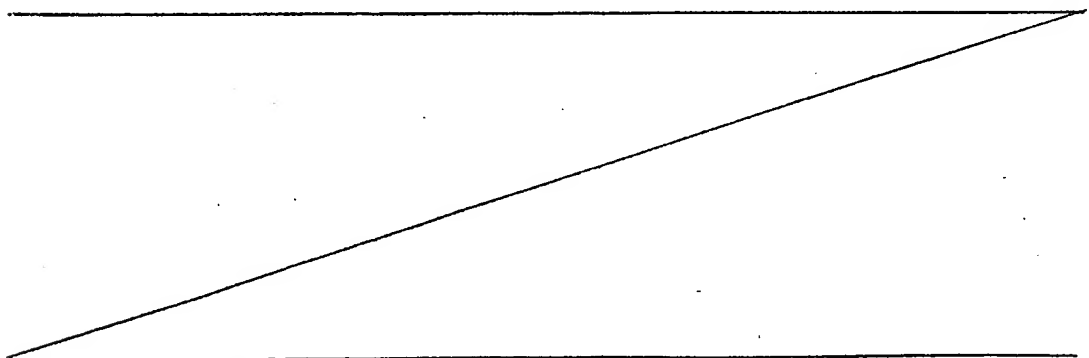


TABLEAU 9

Taux de dispersant (%)	Viscosités Brookfield (mPa.s)	
	10 tr/min	100 tr/min
0,13	7400	1200
0,16	2100	690
0,19	1020	340
0,21	850	240
0,22	980	305
0,24	1000	305
0,27	1110	320
0,30	1210	345
0,33	1770	430

5 La lecture des résultats des tableaux 8 et 9 montre qu'il est possible d'utiliser les polymères selon l'invention comme agent dispersant ou de défloculation de matières minérales en suspension aqueuse, et en particulier de kaolin.

EXEMPLE 5 :

10 Cet exemple concerne la mise en évidence de l'utilisation des polymères selon l'invention comme agent dispersant du carbonate de calcium précipité (PCC).

15 Dans ce but, on réalise des courbes de défloculation du PCC (Socal P3 de Solvay) à tester par introduction de quantité croissante de l'agent à tester dans la suspension aqueuse à 68 % en poids sec de PCC.

Essai n° 39 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'invention de l'essai n° 30.

Essai n° 40 :

5

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'invention de l'essai n° 9.

10

Tous les résultats expérimentaux de viscosité Brookfield™ à 10 tr/min et 100 tr/min en fonction du taux de polymère utilisé, mesurés à l'aide d'un viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 20°C et des vitesses de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute avec le mobile adéquat, sont consignés dans les tableaux 10 et 11 suivants :

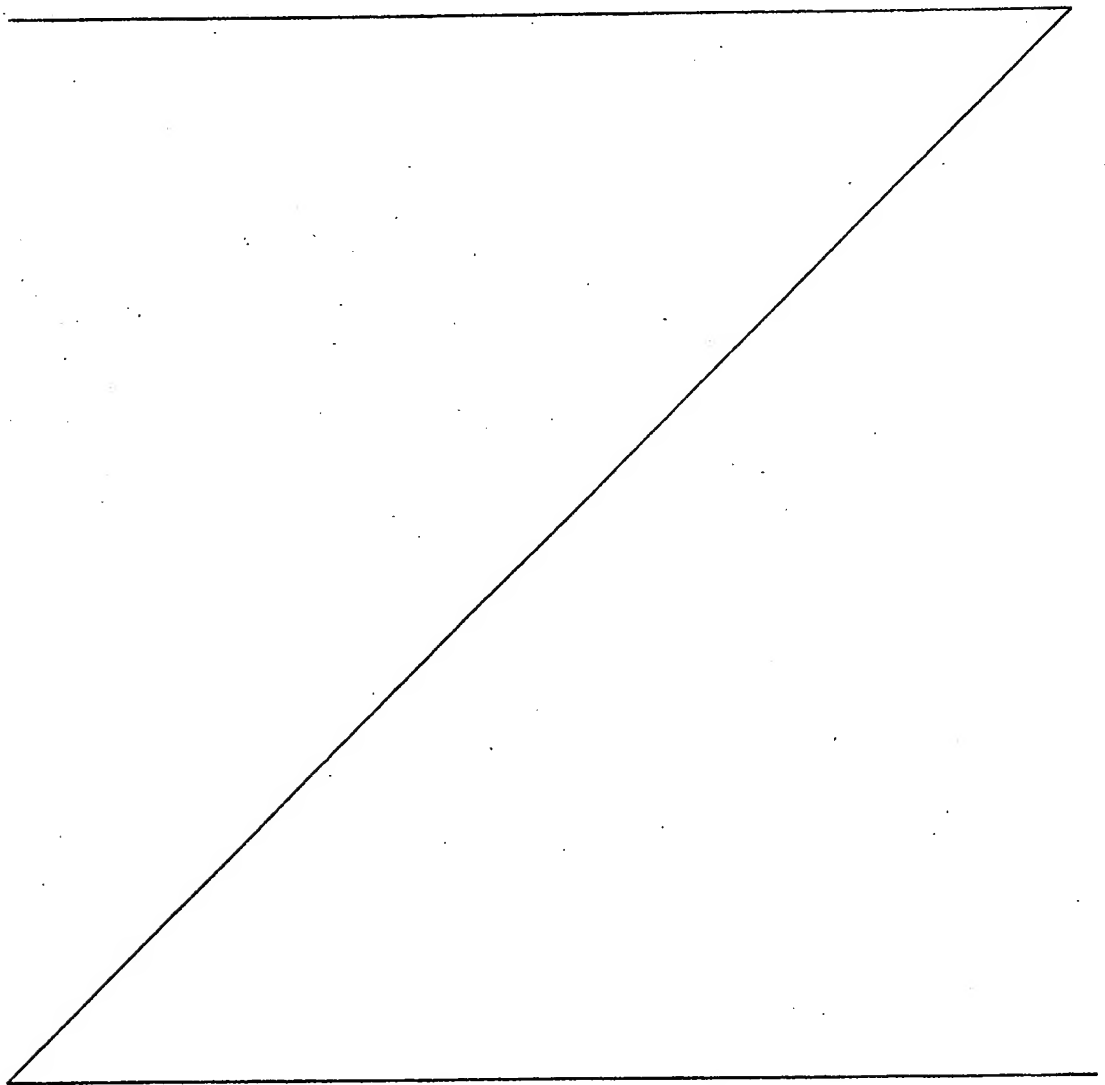


TABLEAU 10

Taux de dispersant (%)	Viscosités Brookfield (mPa.s)	
	10 tr/min	100 tr/min
0,25	31500	7050
0,35	9640	1400
0,40	6000	950
0,45	5200	840
0,50	5040	810
0,55	3880	680
0,60	3700	640
0,65	3500	610
0,70	3200	580
0,75	3200	575
0,80	3100	550
0,85	3100	550
0,90	3100	575
0,95	3100	590
1,0	3200	600

TABLEAU 11

Taux de dispersant (%)	Viscosités Brookfield (mPa.s)	
	10 tr/min	100 tr/min
0,25	20800	3200
0,30	13400	2340
0,35	5200	870
0,40	3700	660
0,45	3350	600
0,50	2880	540
0,55	2690	530
0,60	2600	530
0,65	2500	520
0,7	2600	550
0,75	2700	570
0,80	2800	590
0,85	2910	610
0,9	3040	620

- 5 La lecture des résultats des tableaux 10 et 11 montre qu'il est possible d'utiliser les polymères selon l'invention comme agent dispersant ou de défloculation de matières minérales en suspension aqueuse, et en particulier du carbonate de calcium précipité.

EXEMPLE 6 :

Cet exemple concerne la mise en évidence de l'utilisation des polymères selon l'invention comme agent dispersant du dioxyde de titane.

5

Dans ce but, on réalise des courbes de défloculation du dioxyde de titane (RHD2 de Elementis) à tester par introduction de quantité croissante de l'agent à tester dans la suspension aqueuse à 75 % en poids sec de dioxyde de titane.

10

Essai n° 41 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'invention de l'essai n° 30.

15

Essai n° 42 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'invention de l'essai n° 9.

20

Tous les résultats expérimentaux de viscosité Brookfield™ à 10 tr/min et 100 tr/min en fonction du taux de polymère utilisé, mesurés à l'aide d'un viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 20°C et des vitesses de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute avec le mobile adéquat, sont consignés dans les tableaux 12 et 13 suivants :

25

TABLEAU 12

% sec de polymère	Viscosité Brookfield (mPa.s)	
	10 tr/min	100 tr/min
0,25	4400	630
0,3	1100	280
0,4	900	220
0,5	1300	280
0,6	1700	340
0,8	2400	430
1	3700	620

TABLEAU 13

% sec de polymère	Viscosité Brookfield (mPa.s)	
	10 tr/min	100 tr/min
0,25	1300	300
0,3	500	170
0,4	800	200
0,5	1400	300
0,6	1900	360
0,8	2800	500
1	4700	840

5

La lecture des résultats des tableaux 12 et 13 montre qu'il est possible d'utiliser les polymères selon l'invention comme agent dispersant ou de défloculation de matières minérales en suspension aqueuse, et en particulier du dioxyde de titane.

10 EXEMPLE 7 :

Cet exemple concerne l'utilisation des polymères selon l'invention dans une peinture aqueuse mate intérieure. Dans ce but, on évalue l'efficacité dispersante des polymères selon l'invention contenus dans les suspensions aqueuses de matériaux minéraux selon l'invention mises en oeuvre dans une formulation peinture mate intérieure.

Ainsi, pour les essais n° 43 et 44, nous rajoutons sous agitation 0,16 % en poids sec du dispersant testé, par rapport au poids total d'une même formulation peinture aqueuse mate, dans un récipient contenant déjà 176,3 g d'eau et 1 g d'ammoniaque à 28 %.

Après quelques secondes d'agitation suivant l'introduction du polymère à tester dans l'eau ammoniaquée, on introduit successivement les autres constituants de la dite peinture aqueuse mate qui sont :

2,3 g d'un biocide commercialisé par la société TROY sous le nom de MERGAL™ K6N

- 2,3 g d'un antimousse commercialisé par la société TEGO sous le nom de TEGO 1488
- 5 90 g d'oxyde de titane rutile commercialisé par la société MILLENIUM sous le nom TIONA RL68
- 272 g de carbonate de calcium naturel commercialisé par la société OMYA sous le nom DURCAL™ 5
- 10 223 g de carbonate de calcium naturel commercialisé par la société OMYA sous le nom HYDROCARB™
- 130 g d'un liant styrène-acrylique en dispersion commercialisé par la société CLARIANT sous le nom de MOWILITH LDM 1871
- 15 22 g d'un épaississant commercialisé par la société COATEX sous le nom COAPUR™ 5535

qsp 1000 g en eau.

20

Les divers essais sont :

Essai n° 43 :

- 25 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'invention de l'essai n° 30.

Essai n° 44 :

- 30 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'invention de l'essai n° 9.

- 35 Pour chacun de ces essais, après quelques minutes d'agitation de la composition aqueuse ainsi réalisée, on mesure les viscosités Brookfield™ des différentes compositions à 25°C, à 10 tours par minute et 100 tours par minute à l'aide d'un viscosimètre Brookfield™ type RVT équipé du mobile adéquat.

La stabilité rhéologique dans le temps et en température des formulations est déterminée par la mesure des viscosités Brookfield™ à 10 tours par minute et 100 tours par minute

à 25°C de ces formulations après un stockage sans agitation de 24 heures, d'une semaine et d'un mois à température ambiante.

- 5 Elle est également déterminée par la viscosité ICI, qui est la viscosité à haut gradient de vitesse de cisaillement (10000 s^{-1}) mesurée à l'aide d'un viscosimètre cone plan.

On mesure également la viscosité Stormer (KU) exprimée en Krebs Unit déterminée à l'aide d'un viscosimètre Stormer.

- 10 Tous les résultats sont rassemblés dans le tableau 14 suivant :

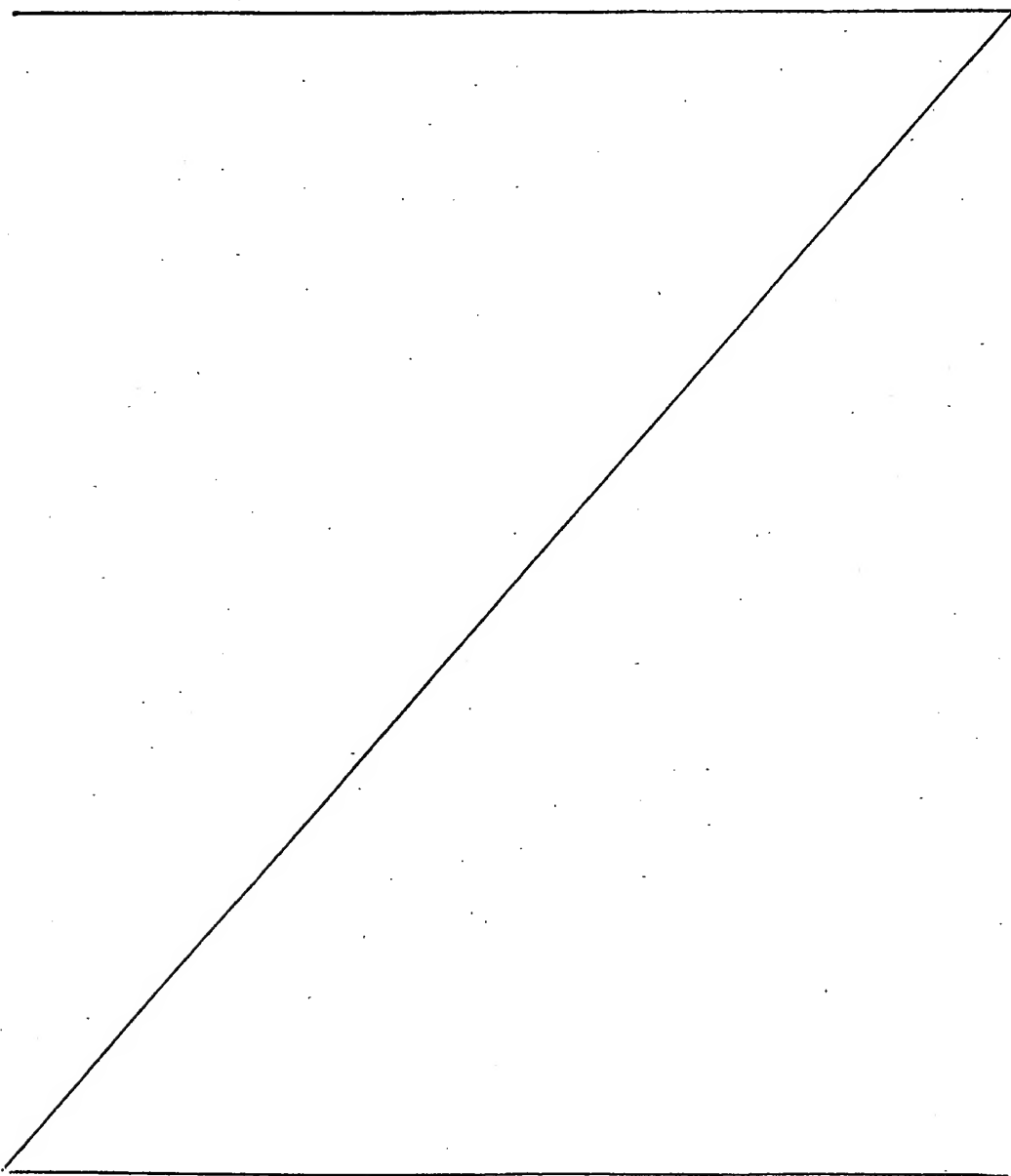


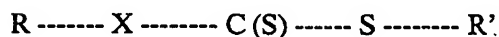
TABLEAU 14

Essai n°		43	44
T = 24H	ICI (P)	2,2	2,2
Viscosité Brookfield (mPa.s)	10 tr/min	20400	19100
	100 tr/min	4300	4200
Viscosité Stormer (K.U)		116	115
T = 1 sem.	ICI (P)	2,2	2,2
Viscosité Brookfield (mPa.s)	10 tr/min	18200	17300
	100 tr/min	4100	3900
Viscosité Stormer (K.U)		117	114
T = 1 sem. 50°C	ICI (P)	2,2	2,1
Viscosité Brookfield (mPa.s)	10 tr/min	20400	20100
	100 tr/min	4300	4000
Viscosité Stormer (K.U)		121	123
T = 1 mois	ICI (P)	2,2	2,2
Viscosité Brookfield (mPa.s)	10 tr/min	19100	18400
	100 tr/min	4200	3800
Viscosité Stormer (K.U)		118	115
T = 1 mois 50°C	ICI (P)	2,2	2,1
Viscosité Brookfield (mPa.s)	10 tr/min	20800	20600
	100 tr/min	4200	4100
Viscosité Stormer (K.U)		123	126

- 5 La lecture du tableau 14 permet de constater que les polymères selon l'invention peuvent être utilisés dans le domaine de la peinture.

REVENDECATIONS

1- Procédé pour l'homopolymérisation de l'acide acrylique et de ses sels ou de copolymérisation de l'acide acrylique un ou plusieurs monomères hydrosolubles, en solution, pour l'obtention de polymères non réticulés, caractérisé en ce qu'il utilise
 5 comme agent(s) de transfert des produits choisis parmi ceux définis par la formule générale :



10

dans laquelle :

X = O ou S,

15 R représente un groupe permettant de stabiliser la fonction R---X par une liaison covalente de type C---X,

R' représente un groupe tel que la liaison R'---S soit une liaison de type C---S, et en ce que les paramètres de réaction et le choix des agents de transfert sont adaptés de
 20 telle sorte qu'il permet d'atteindre SIMULTANEMENT les deux critères ci-dessous :

- a) IP_v très faible pour des masses molaires M_n supérieures à 1 000, c'est-à-dire un $IP_{exp} < 2$ sans séparation physique ou physico-chimique,
- 25 b) Absence de gel à la polymérisation même aux taux de conversion très élevés à savoir supérieurs à 90 %.

2- Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le système solvant de la polymérisation est un système aqueux ou hydro-alcoolique, les alcools considérés
 30 possédant de 1 à 4 atomes de carbone inclus, et pouvant être primaires, secondaires ou tertiaires, de préférence primaires ou secondaires.

3- Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que dans la formule générale des produits utilisés comme agent(s) de transfert,

35

R est un groupe choisi parmi les groupes aryles ou alkyles ou phényles, ces groupes pouvant être substitués par des radicaux du type hétérocyclique, alkylthio, alkoxycarbonyle, aryloxy, acyloxy, carbamoyle, cyano, dialkyl-ou

diaryl-phosphonato, dialkyl- ou diarylphosphinato ou carboxyles ou carbonyles ou éthers ou alcools ou leurs mélanges et

- 5 R' est un groupe comprenant au moins un atome de carbone secondaire ou tertiaire lié à l'atome de soufre.

4- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que dans la formule générale des produits utilisés comme agent(s) de transfert,

10

Si X = O,

R est un groupe aryle ou phényle ou phényle portant un ou plusieurs groupes esters, éthers, acides, alcools, amines, sulfates, sulfonates, phosphates, phosphonates ou cétones,

15

R' est un groupe attaché à l'atome de soufre par un carbone secondaire ou tertiaire dont l'un au moins des substituants est un groupe phényle ou carbonyle.

20

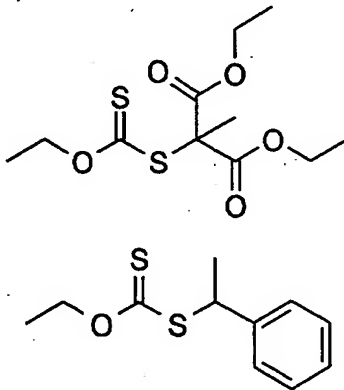
Si X = S,

R = R'

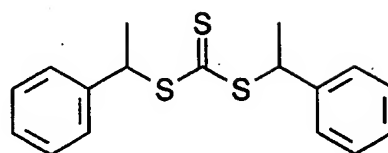
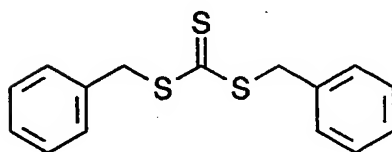
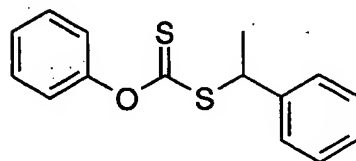
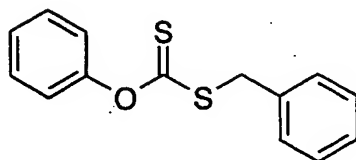
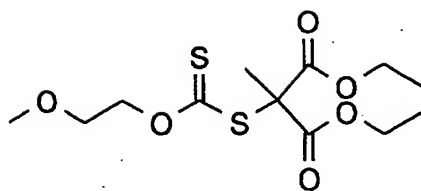
25

avec R' un groupe attaché à l'atome de soufre par un carbone secondaire ou tertiaire dont l'un au moins des substituants est un groupe phényle ou carbonyle.

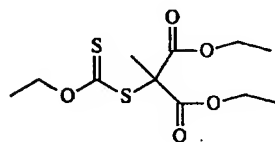
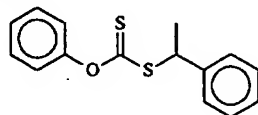
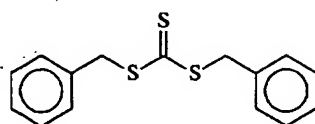
5- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les produits utilisés comme agents de transfert sont choisis parmi

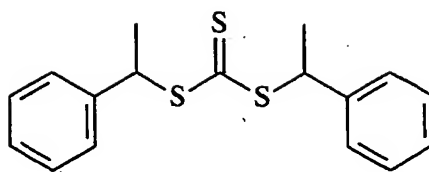


30



6- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les produits
5 utilisés comme agents de transfert sont choisis parmi



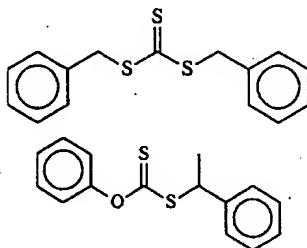


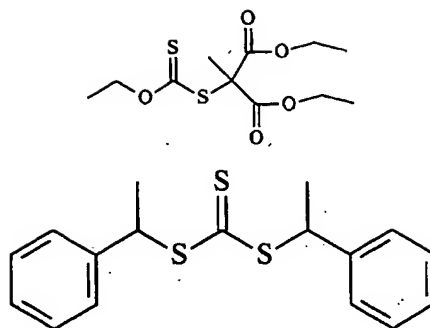
7- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les paramètres de réaction et le choix des agents de transfert sont adaptés de telle sorte qu'il permet d'atteindre **SIMULTANEMENT** les quatre critères ci-dessous :

- a) IP_v très faible pour des masses molaires M_n supérieures à 1000, c'est-à-dire un $IP_{exp} < 2$ sans séparation physique ou physico-chimique.
- b) Absence de gel à la polymérisation même aux taux de conversion très élevés à savoir supérieurs à 90 %.
- c) Taux de conversion très élevé ($> 90\%$) dans un temps de réaction raisonnable pour l'industrie, c'est-à-dire au bout de 4 heures à 100°C , de préférence au bout de 2 heures à 90°C et sous pression atmosphérique.
- d) En utilisant une quantité d'agent(s) de transfert comprise entre 0,001 % à 20 % (molaires) et 0,01 % à 50 % (massiques), plus particulièrement entre 0,01 % et 10 % et encore plus particulièrement entre 0,01 % et 5 %.

8- Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce qu'un cinquième critère soit également simultanément atteint à savoir que les masses molaires en nombre augmentent de manière strictement monotone lorsque l'avancement de la réaction augmente.

9- Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que les produits utilisés comme agents de transfert sont choisis parmi

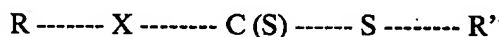




- 10- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que l'on obtient des masses molaires M_n de l'ordre de 1000 à 1 million (1M) de Dalton, de préférence de 2000 à 1M, de préférence de 2000 à 500 000, de préférence de 2000 à 300 000, de préférence de 2000 à 50 000, de préférence de 2000 à 30 000, et de préférence de 2000 à 15 000 Dalton,
- 11- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que les limites de quantité d'agent de transfert sont fixées de telle façon que le rapport molaire d'agent de transfert à monomère soit compris entre 0,001 % et 20 % et le rapport massique d'agent de transfert à monomère soit compris entre 0,01 et 50 %.
- 12- Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que le rapport molaire d'agent de transfert à monomère est compris entre 0,01 % et 10 % et le rapport massique d'agent de transfert à monomère est compris entre 0,01 et 10 %.
- 13- Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le rapport molaire d'agent de transfert à monomère est compris entre 0,1 % et 5 % et le rapport massique d'agent de transfert à monomère est compris entre 0,01 et 5 %.
- 14- Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11 caractérisé en ce que le rapport molaire d'agent de transfert à monomère est de 2 % et le rapport massique d'agent de transfert à monomère est compris entre 0,01 et 5 %.
- 15- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 caractérisé en ce que le ou les monomères copolymérisés hydrosolubles sont choisis parmi l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, maléique, fumarique, l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide 2-méthacrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide 3-méthacrylamido-2-hydroxy-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide allylsulfonique, l'acide méthallylsulfonique, l'acide allyloxybenzène

sulfonique, l'acide méthallyloxybenzène sulfonique, l'acide 2-hydroxy-3-(2-propényloxy)propane sulfonique, l'acide 2-méthyl-2-propène-1-sulfonique, l'acide éthylène sulfonique, l'acide propène sulfonique, l'acide 2-méthyl sulfonique, l'acide styrène sulfonique ainsi que tous leurs sels, l'acide vinyl sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acrylate ou méthacrylate de sulfopropyle, le sulfométhylacrylamide, le sulfométhylméthacrylamide ou encore parmi l'acrylamide, le méthylacrylamide, le n-méthylolacrylamide, le n-acryloylmorpholine, le méthacrylate d'éthylène glycol, l'acrylate d'éthylène glycol, le méthacrylate de propylène glycol, l'acrylate de propylène glycol, l'acide propène phosphonique, le phosphate d'acrylate ou méthacrylate d'éthylène ou propylène glycol ou bien encore parmi la vinylpyrrolidone, le méthacrylamido propyl triméthyl ammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl ammonium éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés ou non et/ou le diméthyldiallylchlorure d'ammonium, ainsi que leurs mélanges.

16- Utilisation d'agents de transfert pour la polymérisation en solution de l'acide acrylique, visant à obtenir un $IP_{exp} < 2$, caractérisés en ce que ils sont utilisés dans le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, et sont définis par la formule générale :



dans laquelle

X = O ou S,

R représente un groupe permettant de stabiliser la fonction R---X par une liaison covalente de type C---X,

R' représente un groupe tel que la liaison R'---S soit une liaison de type C---S, et en ce que les paramètres de réaction et le choix des agents de transfert sont adaptés de telle sorte qu'il permet d'atteindre **SIMULTANEMENT** les deux critères ci-dessous :

a) IP_v très faible pour des masses molaires M_n supérieures à 1 000, c'est-à-dire un $IP_{exp} < 2$ sans séparation physique ou physico-chimique.

b) Absence de gel à la polymérisation même aux taux de conversion très élevés à savoir supérieurs à 90 %.

17- Utilisation d'agents de transfert selon la revendication 16 caractérisée en ce que dans leur formule générale

5 R est un groupe choisi parmi les groupes aryles ou alkyles ou phényles, ces groupes pouvant être substitués par des radicaux du type hétérocyclique, alkylthio, alkoxy-carbonyl, aryloxy-carbonyl, carboxy, acyloxy, carbamoyl, cyano, dialkyl-ou diaryl-phosphonato, dialkyl- ou diarylphosphinato ou carboxyles ou carbonyles ou éthers ou alcools ou leurs mélanges et

10 R' est un groupe comprenant au moins un atome de carbone secondaire ou tertiaire lié à l'atome de soufre.

18- Utilisation d'agents de transfert selon la revendication 17 caractérisée en ce que dans leur formule générale

15

Si X = O,

20 R est un groupe aryle ou phényle ou phényle portant un ou plusieurs groupes esters, éthers, acides, alcools, amines, sulfates, sulfonates, phosphates, phosphonates ou cétones,

R' est un groupe attaché à l'atome de soufre par un carbone secondaire ou tertiaire dont l'un au moins des substituants est un groupe phényle ou carbonyle,

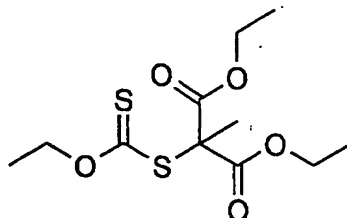
25

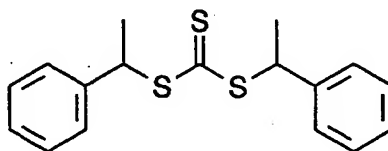
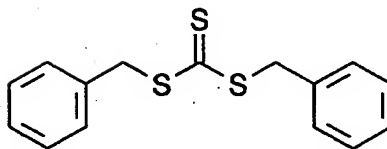
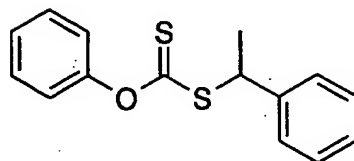
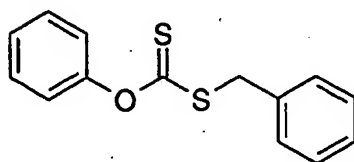
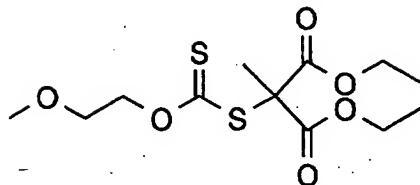
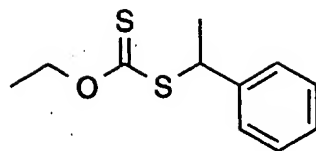
Si X = S,

R = R'

30 avec R' un groupe attaché à l'atome de soufre par un carbone secondaire ou tertiaire dont l'un au moins des substituants est un groupe phényle ou carbonyle.

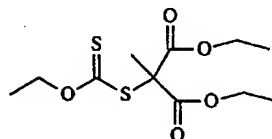
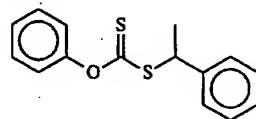
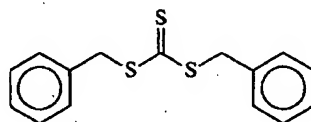
19- Utilisation d'agents de transfert selon la revendication 18 caractérisée en ce que lesdits agents de transfert sont choisis parmi



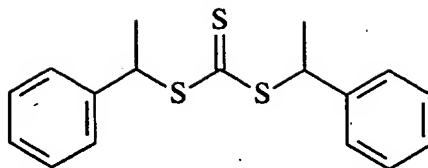


5

20- Utilisation d'agents de transfert selon la revendication 19 caractérisée en ce que lesdits agents de transfert sont choisis parmi



10

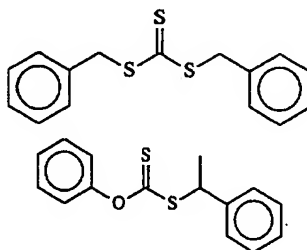


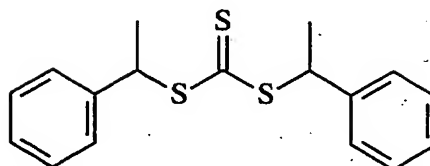
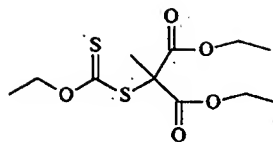
21- Utilisation d'agents de transfert selon la revendication 20, caractérisée en ce que les
5 paramètres de réaction et le choix des agents de transfert sont adaptés de telle sorte qu'il
permet d'atteindre **SIMULTANEMENT** les quatre critères ci-dessous :

- a) IP_v très faible pour des masses molaires M_n supérieures à 1000, c'est-à-dire un IP_{exp}
10 < 2 sans séparation physique ou physico-chimique.
- b) Absence de gel à la polymérisation même aux taux de conversion très élevés à
savoir supérieurs à 90 %.
- c) Taux de conversion très élevé ($> 90\%$) dans un temps de réaction raisonnable pour
15 l'industrie, c'est-à-dire au bout de 4 heures à 100°C , de préférence au bout de 2
heures à 90°C et sous pression atmosphérique.
- d) En utilisant une quantité d'agent(s) de transfert comprise entre 0,001 % à 20 %
(molaires) et 0,01 % à 50 % (massiques), plus particulièrement entre 0,01 % et 10 %
20 et encore plus particulièrement entre 0,01 % et 5 %.

22- Utilisation d'agents de transfert selon la revendication 21, caractérisée en ce que
qu'un cinquième critère soit également simultanément atteint à savoir que les masses
molaires en nombre augmentent de manière strictement monotone lorsque l'avancement
25 de la réaction augmente.

23- Utilisation d'agents de transfert selon la revendication 22, caractérisée en ce que
lesdits agents de transfert sont choisis parmi





- 5 24- Utilisation d'agents de transfert selon l'une quelconque des revendications 20 à 23, caractérisée en ce que le ou les monomères copolymérisés hydrosolubles sont choisis parmi l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, maléique, fumarique, l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide 2-méthacrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide 3-méthacrylamido-2-hydroxy-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide allylsulfonique, l'acide méthallylsulfonique, l'acide allyloxybenzène sulfonique, l'acide méthallyloxybenzène sulfonique, l'acide 2-hydroxy-3-(2-propényloxy)propane sulfonique, l'acide 2-méthyl-2-propène-1-sulfonique, l'acide éthylène sulfonique, l'acide propène sulfonique, l'acide 2-méthyl sulfonique, l'acide styrène sulfonique ainsi que tous leurs sels, l'acide vinyl sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acrylate ou méthacrylate de sulfopropyle, le sulfométhylacrylamide, le sulfométhylméthacrylamide ou encore parmi l'acrylamide, le méthylacrylamide, le n-méthylolacrylamide, le n-acryloylmorpholine, le méthacrylate d'éthylène glycol, l'acrylate d'éthylène glycol, le méthacrylate de propylène glycol, l'acrylate de propylène glycol, l'acide propène phosphonique, le phosphate d'acrylate ou méthacrylate d'éthylène ou propylène glycol ou bien encore parmi la vinylpyrrolidone, le méthacrylamido propyl triméthyl ammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl ammonium éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés ou non et/ou le diméthyldiallylchlorure d'ammonium, ainsi que leurs mélanges.

25- Polymère d'acide acrylique et de ses sels, caractérisé en ce qu'il est obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 ou à l'aide de l'utilisation d'un agent de transfert selon l'une quelconque des revendications 16 à 24.

26- Applications des polymères de la revendication 25 dans le domaine papetier en particulier dans le couchage du papier et la charge de masse du papier, pétrolier, de la peinture, du traitement des eaux, de la détergence, de la céramique, des ciments ou des

liants hydrauliques, des travaux publics, des encres et des vernis, de l'encollage des textiles ou encore du finissage du cuir.

5 27- Suspension aqueuse de charges minérales caractérisée en ce qu'elle contient le polymère selon la revendication 25 et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit polymère par rapport au poids sec total des charges minérales.

10 28- Suspension aqueuse de charges minérales selon la revendication 27 caractérisée en ce que la charge minérale est choisie parmi le carbonate de calcium naturel tel que la calcite, la craie ou encore le marbre, le carbonate de calcium synthétique encore appelé carbonate de calcium précipité, les dolomies, l'hydroxyde de magnésium, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, ou encore l'hydroxyde d'aluminium.

15 29- Papier fabriqué et/ou couché caractérisé en ce qu'il contient la suspension aqueuse de charges minérales selon l'une quelconque des revendications 27 ou 28 .

20 30- Formulation de peinture caractérisée en ce qu'elle contient la suspension aqueuse de charges minérales selon l'une quelconque des revendications 27 ou 28 .

31- Boue de forage caractérisée en ce qu'elle contient la suspension aqueuse de charges minérales selon l'une quelconque des revendications 27 ou 28 .



2821620

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 600902
FR 0102848

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	FR 2 794 463 A (RHODIA CHEMIE) 8 décembre 2000 (2000-12-08)		C08F20/06 C08F2/38 C08F2/04 B01F17/52 C09K7/00 C09D7/12 D21H23/00
D,A	WO 98 01478 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS) 15 janvier 1998 (1998-01-15)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 août 2001		Cauwenberg, C	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0102848 FA 600902**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 06-08-2001
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2794463 A	08-12-2000	AU 5409900 A	28-12-2000
		WO 0075207 A	14-12-2000
WO 9801478 A	15-01-1998	AU 728717 B	18-01-2001
		AU 3603397 A	02-02-1998
		BR 9710219 A	10-08-1999
		CA 2259559 A	15-01-1998
		CN 1228787 A	15-09-1999
		EP 0910587 A	28-04-1999
		JP 2000515181 T	14-11-2000
		TW 384292 B	11-03-2000